



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Informazioni su questo libro

Si tratta della copia digitale di un libro che per generazioni è stato conservata negli scaffali di una biblioteca prima di essere digitalizzato da Google nell'ambito del progetto volto a rendere disponibili online i libri di tutto il mondo.

Ha sopravvissuto abbastanza per non essere più protetto dai diritti di copyright e diventare di pubblico dominio. Un libro di pubblico dominio è un libro che non è mai stato protetto dal copyright o i cui termini legali di copyright sono scaduti. La classificazione di un libro come di pubblico dominio può variare da paese a paese. I libri di pubblico dominio sono l'anello di congiunzione con il passato, rappresentano un patrimonio storico, culturale e di conoscenza spesso difficile da scoprire.

Commenti, note e altre annotazioni a margine presenti nel volume originale compariranno in questo file, come testimonianza del lungo viaggio percorso dal libro, dall'editore originale alla biblioteca, per giungere fino a te.

## Linee guida per l'utilizzo

Google è orgoglioso di essere il partner delle biblioteche per digitalizzare i materiali di pubblico dominio e renderli universalmente disponibili. I libri di pubblico dominio appartengono al pubblico e noi ne siamo solamente i custodi. Tuttavia questo lavoro è oneroso, pertanto, per poter continuare ad offrire questo servizio abbiamo preso alcune iniziative per impedire l'utilizzo illecito da parte di soggetti commerciali, compresa l'imposizione di restrizioni sull'invio di query automatizzate.

Inoltre ti chiediamo di:

- + *Non fare un uso commerciale di questi file* Abbiamo concepito Google Ricerca Libri per l'uso da parte dei singoli utenti privati e ti chiediamo di utilizzare questi file per uso personale e non a fini commerciali.
- + *Non inviare query automatizzate* Non inviare a Google query automatizzate di alcun tipo. Se stai effettuando delle ricerche nel campo della traduzione automatica, del riconoscimento ottico dei caratteri (OCR) o in altri campi dove necessiti di utilizzare grandi quantità di testo, ti invitiamo a contattarci. Incoraggiamo l'uso dei materiali di pubblico dominio per questi scopi e potremmo esserti di aiuto.
- + *Conserva la filigrana* La "filigrana" (watermark) di Google che compare in ciascun file è essenziale per informare gli utenti su questo progetto e aiutarli a trovare materiali aggiuntivi tramite Google Ricerca Libri. Non rimuoverla.
- + *Fanne un uso legale* Indipendentemente dall'utilizzo che ne farai, ricordati che è tua responsabilità accertarti di farne un uso legale. Non dare per scontato che, poiché un libro è di pubblico dominio per gli utenti degli Stati Uniti, sia di pubblico dominio anche per gli utenti di altri paesi. I criteri che stabiliscono se un libro è protetto da copyright variano da Paese a Paese e non possiamo offrire indicazioni se un determinato uso del libro è consentito. Non dare per scontato che poiché un libro compare in Google Ricerca Libri ciò significhi che può essere utilizzato in qualsiasi modo e in qualsiasi Paese del mondo. Le sanzioni per le violazioni del copyright possono essere molto severe.

## Informazioni su Google Ricerca Libri

La missione di Google è organizzare le informazioni a livello mondiale e renderle universalmente accessibili e fruibili. Google Ricerca Libri aiuta i lettori a scoprire i libri di tutto il mondo e consente ad autori ed editori di raggiungere un pubblico più ampio. Puoi effettuare una ricerca sul Web nell'intero testo di questo libro da <http://books.google.com>

Stanford University Libraries



3 6105 004 146 333





renti glicogeni, ricusando le formole che gli sarebbero state assegnate dal Pelouze, dal Kekulé e dal Lochner, e fissandovi invece quella di  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , alla quale io era direttamente condotto dalle mie analisi. Mi occupai eziandio di una combinazione, da esso somministrata, precipitandolo coll'acetato tribasico di piombo, e per la quale ottenni la formola  $C_{12}H_{18}PbO_{10}$ ; nè mancai di fermare in modo speciale l'attenzione sopra la somma facilità con cui il glicogeno, nei molluschi da me studiati, dia origine alla fermentazione lattica, o tanto che il corpo di alcuno di essi poté sfuggire persino alla putrefazione, in forza dell'abbondanza di acido lattico prodottosi. Il fatto di questa fermentazione, più o meno energica, e più o meno prolungata, è anzi sì deciso ch'io affermava potersi senz'altro averne un criterio intorno alla quantità relativa di sostanza glicogenica esistente nel corpo dell'animale. Ed oggi posso, a questo proposito, aggiungere che dall'epoca delle mie prime ricerche, o quindi da quattordici anni a questa parte, tengo ancora, nel mio laboratorio, un vase con alcune ostriche che, per l'accennata circostanza, andarono illese da putrida corruzione, mantenendosi in esse elevata e costante la reazione acida.

Nei riguardi chimici della esistenza, cioè, e della copia del glicogeno negli anizidetti animali, l'argomento potevasi forse considerare esaurito; ma presentava sempre un qualche interesse il vedere come questo principio avesse a trovarsi accumulato nei differenti organi degli accennati animali.

È questo lo scopo della presente mia comunicazione, nella quale, per non dilungarmi di soverchio, riassumo succintamente i risultati di alcuni fra gli sperimenti a tal uopo istituiti; coll'avvertenza che, trattandosi di semplici osservazioni di confronto, mi valsi precisamente dell'accennato fenomeno della fermentazione lattica, quale mezzo atto a dinotarmi la relativa proporzione di glicogeno esistente nelle varie parti degli animali assoggettati ad esame. La temperatura, alla quale ebbero luogo le osservazioni che mi faccio a riferire, variò tra i  $10^{\circ}$  ed i  $14^{\circ}$  C.

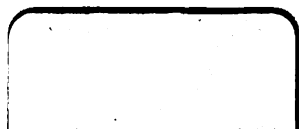
A. E per primo furono esse limitate all'esame del fegato in confronto del rimanente del corpo nei seguenti molluschi.

1. *Ostrea edulis*. Il corpo senza fegato, è fornito di reazione molto acida, che persiste inalterata per sei giorni, e, diminuendo gradatamente, si mantiene per altri tre, e quindi con una durata complessiva di giorni nove.

La reazione energicamente acida che, senza durò per giorni dieci. Comincia appresso a

540.5

G291





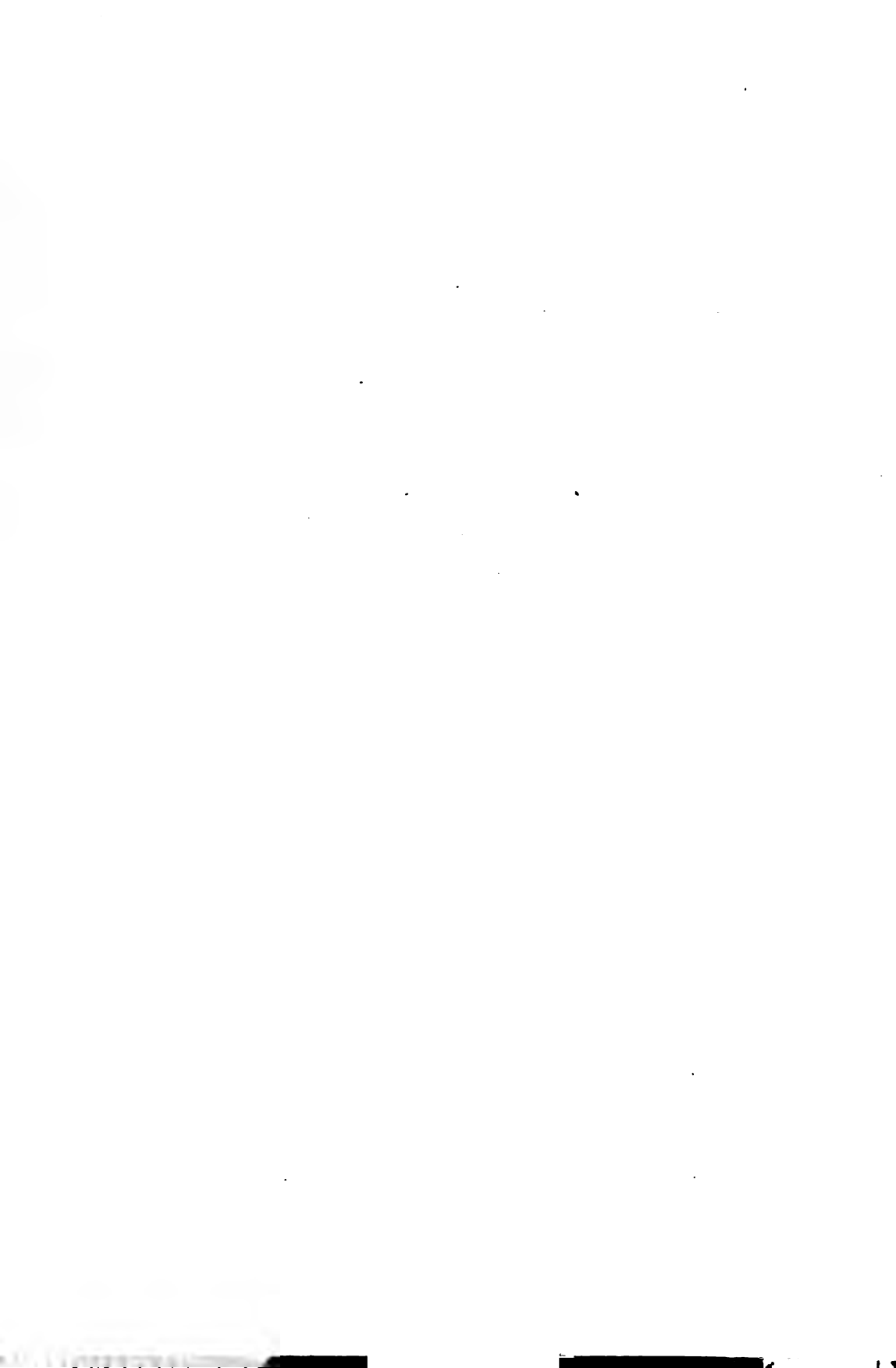


GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA







LA

# GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

---

ANNO XI, VOL. XI.—1881

---

PALERMO  
Tipografia di Michele Amenta  
Palazzo Colonna Via V. Em., 447.

—  
1881

142150

YRABU  
SOPUL. GORHAT? CHA. BU  
YTIBEVNU

# INDICE DEL VOLUME XI.

---

## FASCICOLO I.

(25 gennaio 1881)

<b>M. Filetti.</b> Contribuzione all' analisi dei gas . . . . .	Pag. 1
<b>M. Filetti.</b> Sulle due modificazioni dell' acido amidocuminico e sull'acido acetilamidocuminico . . . . .	» 12
<b>M. Filetti.</b> Distillazione della cinconina sullo zinco . . . . .	» 20
<b>R. Schiff.</b> Azione del bromo e del cloro sulla nitrocanfora »	21
<b>H. Weidel e G. L. Ciamician.</b> Sopra alcuni prodotti della distillazione secca della gelatina . . . . .	» 28
<b>E. Paternò ed A. Ogliaro.</b> Ricerche e considerazioni sulla natura chimica della picrotossina . . . . .	» 36
<b>L. Valenti.</b> Replica alla risposta del prof. Zinno intorno alla sintesi del glucoso . . . . .	» 52
<b>E. Paternò e S. Scichilone.</b> Sulla sintesi delle aldeidi aro- matiche per mezzo del cloruro di cromile . . . . .	» 53

## FASCICOLO II E III.

(30 marzo 1881)

<b>F. Koenig.</b> Mezzo per studiare la diffusione del solfuro di car- bonio nel terreno . . . . .	» 57
<b>C. Schiaparelli.</b> Degli eteri fenilici e di alcuni loro derivati »	65
<b>F. Koenig.</b> Metodo molto sensibile per riconoscere la fucsina nei vini . . . . .	» 82
<b>G. A. Barbaglia e P. Gucci.</b> Sulla decomposizione ignea del- l'isobutirrato di calcio . . . . .	» 84
<b>E. Paternò.</b> Sopra taluni composti organici fluorurati . . . . .	» 90
<b>G. A. Barbaglia e P. Gucci.</b> Sopra alcuni cloroderivati del diisopropilchetone . . . . .	» 92
<b>G. A. Barbaglia.</b> Azione del solfo sulle aldeidi . . . . .	» 95
<b>U. Schiff.</b> Ricerche intorno ad alcuni glucosidi . . . . .	» 99
<b>I. Macagno.</b> Lo spettroscopio applicato alla ricerca dei colori di anilina introdotti nei vini rossi per sofisticazione »	114
<b>A. Pizzi.</b> Ricerca del campeggio nei vini . . . . .	» 120
<b>E. Paternò e F. Canzoneri.</b> Ricerche dirette alla sintesi del timol . . . . .	» 124

(30 marzo)

<b>L. Ricciardi.</b> Ricerche chimiche sulle lave dei dintorni di Catania . . . . .	» 138
<b>O. Rebuffat.</b> Sui cinnamati di bario e di calcio . . . . .	» 160
<b>L. Ricciardi e S. Speciale.</b> Ricerche chimiche sui basalti della Sicilia . . . . .	» 169
<b>B. Schiff e P. Maissen.</b> Sui derivati azotati della canfora »	171
<b>B. Schiff.</b> Cenno sulle proprietà del bromo nella bromocanfora . . . . .	» 178
<b>F. Koenig.</b> Esperienze intorno alla fermentazione dell'acido tartrico . . . . .	» 180
<b>A. Funaro.</b> Analisi di un minerale nichelifero delle Alpi Apuane . . . . .	» 187
<b>L. Valente.</b> Intorno alla determinazione di densità di vapore »	193
<b>L. Valente.</b> Scomposizione dell'acido jodidrico per l'azione del cloro . . . . .	» 195
<b>L. Valente.</b> Sull'idrocarburo estratto dalla canape . . . . .	» 196
<b>P. Spica.</b> Sui solfacidi del cimene . . . . .	» 198
<b>F. Mauro.</b> Sul trimolibdato sodico-ammonico . . . . .	» 214
<b>I. Macagno.</b> Lo spettroscopio applicato alla ricerca di talune materie coloranti che s'introducono nei vini rossi »	217
<b>I. Macagno.</b> Sulla ricerca dell'olio di cotone nell'olio d'oliva »	223
<b>G. L. Ciamician e M. Dennstedt.</b> Sull'azione del cloroformio sul composto potassico del pirolo . . . . .	» 224
<b>G. L. Ciamician.</b> Sopra alcuni composti della serie del pirolo »	226
<b>G. Bizio.</b> Sopra il glicogeno negli animali invertebrati . . . . .	» 232
<b>A. Bartoli e G. Papanogli.</b> Sintesi di varj acidi organici per mezzo dell'elettrolisi dell'acqua e di varie sostanze acide o alcaline con elettrodi di carbonio . . . . .	» 236
<b>G. Campani.</b> Sul principio venefico dei semi di lupino comune »	237
<b>C. Bettelli.</b> Studio chimico, esperienze fisiologiche ed applicazioni chimiche sulla lupinina . . . . .	» 240
<b>D. Tommasi.</b> Osservazioni sulla nota dei dottori Bartoli e Papanogli . . . . .	» 242
<b>F. Rossi.</b> Estrazione dell'alcool dalle carrubbe . . . . .	» 242
<b>F. Rossi.</b> Sulla determinazione dell'acido fosforico nel guano dei pesci . . . . .	» 243
<b>P. N. Arata.</b> Studio chimico della <i>Persea lingue</i> e del suo tannino . . . . .	» 245
<b>P. N. Arata.</b> Sulla pretesa identità della Paltina con l'Aspidosperma . . . . .	» 246
<b>M. Giunti.</b> Del guano dei pipistrelli e specialmente di quello esistente in una grotta di S. Agata d'Esaro . . . . .	» 148



<b>I. Giglioli.</b> Sullo svolgimento d'idrogeno arsenicale dalle muffe cresciute in presenza di sostanze arsenicali . . . . . »	249
<b>M. Giunti.</b> Alcuni metodi di analisi quantitativa del latte . . . . . »	250
<b>Rivista italiana</b> . . . . . »	251

## FASCICOLO VI.

(26 luglio)

<b>C. Marchetti.</b> Azione del cloruro di alluminio sulla naftalina insieme a cloruro etilico . . . . . »	265
<b>A. Piccini.</b> Separazione e determinazione dell'acido nitrico e nitroso . . . . . »	267
<b>A. Funaro.</b> Sulla decomposizione pirogenica del succinato di calcio . . . . . »	274
<b>G. Papasogli.</b> Azione dell'acido carbonico sull'ioduro potas- sico e sulle carte ozonoscopiche . . . . . »	277
<b>P. Porro.</b> Sulla distillazione continua di un miscuglio di pa- recchi liquidi . . . . . »	282
<b>F. Mauro e L. Danesi.</b> Nuovo metodo per la valutazione vo- lumetrica del molibdeno . . . . . »	286
<b>C. L. Ciamician e L. Dennstedt.</b> Sopra alcuni composti della serie furfurica . . . . . »	293
<b>I. Macagno.</b> Sulla determinazione del tannino del commercio »	297
<b>G. L. Ciamician e M. Dennstedt.</b> Azione del cloroformio sul composto potassico del pirolo . . . . . »	300
<b>A. Casali.</b> Gli acidi biliari nelle ricerche tossicologiche e la natura chimica delle ptomaine o alcaloidi cadaverici del Selmi. . . . . »	314
<b>L. Ricciardi.</b> Sulla Selce piromaca . . . . . »	319

## FASCICOLO VII E VIII.

(18 novembre)

<b>M. Giunti.</b> Metodo per analisi quantitativa del latte . . . »	321
<b>G. L. Ciamician e L. Danesi.</b> Sopra alcuni derivati della pi- rocolla . . . . . »	330
<b>G. L. Ciamician e M. Dennstedt.</b> Sopra alcuni derivati del- l'acido piromucico . . . . . »	332
<b>G. L. Ciamician e M. Dennstedt.</b> Sopra un nuovo (terzo) o- mologo del pirolo contenuto nell'olio di Dippel. . . »	336
<b>M. Filetti.</b> Peso molecolare del cloruro mercurioso . . . »	341
<b>G. Mazzara.</b> Azione del cloruro di benzile e dello zinco sul timol naturale . . . . . »	346
<b>G. Magatti.</b> Tentativo di sintesi dell'acido pirogallico . . . »	353
<b>G. Magatti.</b> Azione del bromo sulla naftalina . . . . . »	357
<b>L. Ricciardi e S. Speciale.</b> I basalti della Sicilia . . . . . »	359
<b>F. Lugli.</b> Sintesi dell'acido naftilacrilico . . . . . »	393

### XIII

<b>L. Balbiano.</b> Azione dello etilato sodico sopra alcuni composti della serie aromatica . . . . .	» 396
<b>P. Crespi.</b> Sopra alcuni derivati degli acidi mono- e bibromoanisico . . . . .	» 419
<b>S. Capranica.</b> Le reazioni dei pigmenti biliari . . . . .	» 430

### BASCICOLO IX.

(9 dicembre)

<b>G. Mazzara.</b> Derivati del timol benzilato . . . . .	» 433
<b>G. Mazzara.</b> Sugli acidi benzilossifenil- e parametilossifenilacetico . . . . .	» 436
<b>C. Marchetti.</b> L'etilnaftalina e alcuni suoi derivati . . . . .	» 439
<b>I. Macagno.</b> Sopra talune alterazioni del succo di limone e sulla determinazione del titolo commerciale di questo prodotto . . . . .	» 443
<b>U. Schiff.</b> Acidi amidati a radicali alcoolici bivalenti . . . . .	» 451
<b>U. Schiff.</b> Intorno ad aldeidosolfiti di amine e di acidi amidati »	458
<b>A. Bartoli e G. Papasogli.</b> Sintesi di vari e nuovi composti organici per mezzo dell'elettrolisi dell'acqua e di varie soluzioni acide, alcaline, alcooliche con elettrodi di carbonio . . . . .	» 469
<b>L. Ricciardi.</b> Ricerche chimiche sui depositi di tufi vulcanici nella provincia di Salerno . . . . .	» 480
<b>P. Spica.</b> Sopra un preteso reagente atto a far distinguere le ptomaine dagli alcaloidi vegetali . . . . .	» 488
<b>Rivista italiana</b> . . . . .	» 487

### FASCICOLO X.

(15 gennaio)

<b>D. Vitali.</b> Nuovo metodo di ricerca del cloroformio nei casi di veneficio . . . . .	» 489
<b>E. Mingioli.</b> Una cera ed una sostanza butirrosa dell'epicarpio della drupa dell'ulivo . . . . .	» 496
<b>F. Mauro e R. Panebianco.</b> Biossido di molibdeno . . . . .	» 501
<b>A. Longi.</b> Intorno alla decomposizione dell'acido ossalico per azione dell'acqua regia . . . . .	» 506
<b>T. Leone.</b> Azione della cloridrina solforica sul nitrocimene »	512
<b>A. Longi.</b> Intorno ai cristalli che si depongono sugli zinchi nelle pile Leclanché . . . . .	» 514
<b>R. Schiff.</b> Sui volumi molecolari e la loro determinazione »	513
<b>R. Schiff.</b> Cenno sul fenol ottenuto per l'azione del cloruro di zinco sulla bromocanfora . . . . .	» 532
<b>Rivista italiana</b> . . . . .	» 534

# GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

---

## Contribuzioni all'analisi dei gas

di M. FILETI.

---

Riunisco in questa nota alcuni fatti che possono essere di una certa utilità e che mi fu dato osservare durante l'analisi di un miscuglio gassoso ottenuto in una reazione.

### I. AZIONE DELLE PALLE POROSE SUI GAS.

Si sa, e Bunsen raccomanda di tenere presente il fatto, che le palle formate da sostanze non fusibili presentano l'inconveniente di assorbire nei loro pori quantità notevoli di gas; per cui lo stesso Bunsen, secondo i casi, usa impregnarle di una soluzione sciropposa di acido fosforico, o calcinarle dopo che le ha temperato in una soluzione concentrata di zucchero.

Però è da osservare che non tutte le palle porose si comportano in tal guisa; difatti, mentre quelle di coke assorbono rilevanti quantità di ossigeno, p. e. o di anidride carbonica, le palle di gesso sono indifferenti sul volume di questi gas.

Ho introdotto in questi gas, lasciandovela per alcune ore (1) una palla di gesso, e poi ho disseccato per togliere quel pò di vapor d'acqua introdotto per mezzo della palla:

(1) Le palle di gesso o di coke si son fatte agire nelle esperienze contenute in questo capitolo, da 2 a 24 ore; la troppo lunga durata dell'azione non ha influenza sul cambiamento di volume.

*Prima dell'esperienza*

Anidride carbonica secca . . . . .	26,2	} V=17,37(1)
Temperatura . . . . .	21,6	
Altezza barometrica. . . . .	0,7582	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0427	

*Dopo l'esperienza*

Anidride carbonica secca . . . . .	26,2	} V = 17,36
Temperatura . . . . .	21,6	
Altezza barometrica. . . . .	0,7587	
Colonna di mercurio nel tubo. . . . .	0,0436	

*Prima dell'esperienza*

Ossigeno secco . . . . .	26,8	} V = 17,88
Temperatura . . . . .	20,8	
Altezza barometrica . . . . .	0,7583	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0403	

*Dopo l'esperienza*

Ossigeno secco . . . . .	26,8	} V = 17,86
Temperatura . . . . .	21,1	
Altezza barometrica . . . . .	0,7567	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0385	

Come si vede dunque non si verifica cambiamento di volume; e non è esatto quel che si ammette su questo riguardo, che cioè le palle di gesso assorbono piccolissime quantità di ossigeno, azoto, ecc..., e considerevoli quantità di anidride carbonica. Invece introducendo in questi 17,86 di gas una palla di coke e disseccando, si ha notevole assorbimento:

Ossigeno secco . . . . .	25,4	} V = 17,09
Temperatura . . . . .	21,1	
Altezza barometrica . . . . .	0,7608	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0356	

(1) Indico con V il volume del gas calcolato allo stato secco alla temperatura di 0° e ad 1 metro di pressione.

Anche nell'idrogeno le palle di gesso sono indifferenti, mentre che quelle di coke, come era da prevedersi avuto riguardo al piccolo coefficiente di assorbimento del carbone per l'idrogeno (1), producono un aumento di volume considerevole nel gas, come risulta dalle due esperienze appresso trascritte.

Col gesso si ha:

*Prima dell'esperienza*

Idrogeno secco . . . . .	31,7	} V = 21,30
Temperatura . . . . .	26,6	
Altezza barometrica . . . . .	0,7607	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0232	

*Dopo l'esperienza*

Idrogeno secco . . . . .	31,7	} V = 21,29
Temperatura . . . . .	28,2	
Altezza barometrica . . . . .	0,7600	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0189	

*Prima dell'esperienza*

Idrogeno secco . . . . .	35,3	} V = 15,04
Temperatura . . . . .	27,7	
Altezza barometrica . . . . .	0,7596	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,2903	

*Dopo l'esperienza*

Idrogeno secco . . . . .	35,4	} V = 15,10
Temperatura . . . . .	28,5	
Altezza barometrica . . . . .	0,7606	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,2895	

Invece colle palle di coke, anche rese pochissimo porose :

(1) Saussure, Gilbert's Ann. 47, p. 113.



*Prima dell'esperienza*

Idrogeno secco . . . . .	26,8	} V = 17,69
Temperatura . . . . .	26,5	
Altezza barometrica . . . . .	0,7640	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0395	

*Dopo l'esperienza*

Idrogeno secco . . . . .	27,4	} V = 18,16
Temperatura . . . . .	27,2	
Altezza barometrica . . . . .	0,7632	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0344	

*Prima dell'esperienza*

Idrogeno secco . . . . .	35,7	} V = 15,68
Temperatura . . . . .	22,5	
Altezza barometrica . . . . .	0,7649	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,2895	

*Dopo l'esperienza*

Idrogeno secco . . . . .	37,2	} V = 16,43
Temperatura . . . . .	25,5	
Altezza barometrica . . . . .	0,7646	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,2817	

Avendo dunque da fare con l'idrogeno si deve avere ogni cura, come nel caso degli altri gas, che le palle riescano non eccessivamente porose e che si imbevano bene del reattivo che deve introdursi nel gas in esame.

## II. METODO SEMPLICE PER SATURARE DI VAPOR D'ACQUA I GAS.

Secondo Bunsen, quando si vuole operare sopra un gas umido, si deve, per mezzo d'una goccia d'acqua, bagnare l'eudiometro nell'atto di riempirlo di mercurio. Io trovo che, non producendo le palle di gesso alcun cambiamento sul volume delle sostanze gassose, si può facilmente portare un gas al massimo di saturazione, introducendovi per pochissimi minuti una palla di questa sostanza im-

bevuta d'acqua, e dopo averla privata, per mezzo di carta sugante, dell'acqua aderente alla sua superficie onde evitare di bagnare le pareti del tubo ed il mercurio. Per la sicura riuscita della saturazione massima, è utile tenere il gas, durante l'operazione, ad una pressione minore di quella alla quale si deve in seguito far la lettura, cosa che si raggiunge facilmente mantenendo il tubo di 2 o 3 centimetri più sporgente dal mercurio della vaschetta. Che se poi invece di lasciare il gesso bagnato per soli 5 o 6 minuti in contatto del gas, lo si lascia per 15 o 20, allora non solo il gas si satura, ma sulle pareti interne del tubo e a cominciare dal punto in cui trovasi la palla, si va condensando, come rugiada, un po' di vapor d'acqua; esso è però in così piccola quantità ed in strato così sottile, che, tirato fuori il gesso, basta introdurre una palla disseccante perchè quell'acqua depositata sparisca in un momento. Si può in questo modo ripetere 5 o 6 volte la saturazione e il successivo disseccamento, senza che si arrivi menomamente a imbrattare le pareti del tubo; cosa la quale reca tanto disturbo al buon andamento dell'analisi, e che tanto facilmente accade quando, impiegando il metodo suggerito dal Bunsen, si è anche di poco ecceduto nella quantità d'acqua.

Ecco ora tre esempi di saturazione massima.

*Prima dell'esperienza*

Ossigeno secco	.	.	.	.	.	21,4	} V = 14,23
Temperatura	.	.	.	.	.	27,4	
Altezza barometrica	.	.	.	.	.	0,7673	
Colonna di mercurio nel tubo	.	.	.	.	.	0,0352	

*Dopo l'esperienza*

Ossigeno umido	.	.	.	.	.	22	} V = 14,23
Temperatura	.	.	.	.	.	25,6	
Altezza barometrica	.	.	.	.	.	0,7675	
Colonna di mercurio nel tubo	.	.	.	.	.	0,0356	

*Prima dell' esperienza*

Idrogeno secco	.	.	.	.	.	34,9	} V = 15,07
Temperatura	.	.	.	.	.	25,6	
Altezza barometrica	.	.	.	.	.	0,7650	
Colonna di mercurio nel tubo	.	.	.	.	.	0,2926	

*Dopo l'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	36,6	} V = 15,03
Temperatura . . . . .	26,6	
Altezza barometrica . . . . .	0,7597	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,2830	

*Prima dell'esperienza*

Idrogeno secco . . . . .	35,7	} V = 15,68
Temperatura . . . . .	22,5	
Altezza barometrica . . . . .	0,7649	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,2895	

*Dopo l'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	37,1	} V = 15,62
Temperatura . . . . .	23,2	
Altezza barometrica . . . . .	0,7605	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,2825	

## III. AZIONE DELL'ACIDO CROMICO SULL'IDROGENO E SULL'OSSIDO DI CARBONIO

E. Ludwig nel 1872 (1) trovò che una soluzione di acido cromatico satura alla temperatura ordinaria e diluita in seguito con egual volume di acqua, ossida l'idrogeno molto lentamente; e che se invece è diluita con due volumi di acqua, soltanto dopo molti giorni si può osservare una piccolissima diminuzione di volume. D'altra parte avendo osservato che questo stesso liquido (diluizione 1 : 2) ossida piuttosto rapidamente l'ossido di carbonio, propose (2) l'impiego della soluzione cromica ora accennata per determinare la quantità di ossido di carbonio quando questo si trova mescolato con idrogeno; e questa quantità è naturalmente data dalla diminuzione di volume prodotta da una palla di potassa in seguito all'azione dell'acido cromatico.

Questo metodo elegantissimo di separazione sarebbe di grande vantaggio nell'analisi per assorbimento; ma in tutte le esperienze

(1) Ann. Chem. Pharm. 162, p. 47.

(2) l. c. p. 59.

da me istituite non ho avuto risultati concordanti con quelli di Ludwig, come potrà rilevarsi dai fatti che senz'altro vado ad esporre.

L'anidride cromica da me adoperata era un prodotto commerciale della fabbrica di Trommsdorff; la soluzione satura fu preparata a 27°, temperatura dell'ambiente.

Le palle di gesso per mezzo delle quali introduco il reattivo nel gas, come pure quelle adoperate in tutte le esperienze descritte in questa memoria, non sono fatte comprimendo nella forma ed attorno al filo di platino la pasta di gesso con acqua, ma prendendo pezzetti di quel gesso già indurato e disseccato all'aria, leggero e molto poroso, che si adopera per scrivere sulla lavagna o sulla tela verniciata, raschiandoli sino a dar loro la forma sferica, e praticandovi un solco nella direzione di un circolo massimo, in modo che vi si possa attorcigliare un filo di platino. In questa guisa le palle si preparano molto speditamente, ed il loro impiego non presenta inconveniente di sorta, come ho fatto rilevare nei precedenti capitoli.

Contrariamente a quanto dice Ludwig, le mie esperienze mi conducono ad ammettere che non soltanto la soluzione cromica ottenuta da 1 vol. della satura e 1 vol. di acqua ossida l'idrogeno, ma che anche quelle più diluite (1 vol. di soluzione satura e 2 3 o 4 di acqua) producono una diminuzione non trascurabile nel volume di questo gas.

Colla soluzione 1 : 2 che si fece agire per 22 ore si ebbe :

#### *Prima dell'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	21,7	} V = 14,00
Temperatura . . . . .	22,9	
Altezza barometrica . . . . .	0,7597	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0392	

#### *Dopo l'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	21	} V = 13,68
Temperatura . . . . .	22	
Altezza barometrica . . . . .	0,7612	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0374	

La stessa soluzione per la durata di 15 ore :

*Prima dell'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	22,8	} V = 14,56
Temperatura . . . . .	24,9	
Altezza barometrica . . . . .	0,7629	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0426	

*Dopo l'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	22,6	} V = 14,38
Temperatura . . . . .	23,1	
Altezza barometrica . . . . .	0,7608	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0495	

La stessa soluzione per la durata di 38 ore :

*Prima dell'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	21	} V = 13,77
Temperatura . . . . .	21,7	
Altezza barometrica . . . . .	0,7643	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0370	

*Dopo l'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	20,6	} V = 13,52
Temperatura . . . . .	20,2	
Altezza barometrica . . . . .	0,7646	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0418	

E si noti che secondo Ludwig la soluzione cromica ora adoperata agisce così lentamente, che soltanto dopo molti giorni si può osservare una piccola diminuzione di volume.

Colla soluzione 1 : 3 per un'azione di 15 ore ebbi :

*Prima dell'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	22,6	} V = 14,54
Temperatura . . . . .	25	
Altezza barometrica . . . . .	0,7629	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0370	



*Dopo l'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	22,2	} V = 14,41
Temperatura . . . . .	23,1	
Altezza barometrica . . . . .	0,7607	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0355	

La stessa soluzione per la durata di 38 ore :

*Prima dell'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	22	} V = 14,33
Temperatura . . . . .	21,5	
Altezza barometrica . . . . .	0,7643	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0422	

*Dopo l'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	21,4	} V = 14,08
Temperatura . . . . .	20,3	
Altezza barometrica . . . . .	0,7646	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0397	

Finalmente ho voluto anche sottoporre alla prova il liquido preparato da 1 volume di soluzione satura e 4 vol. di acqua; ma anche in questo caso, nel quale si fece durare l'esperienza per 24 ore, si ebbe diminuzione di volume :

*Prima dell'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	20,6	} V = 13,52
Temperatura . . . . .	20,2	
Altezza barometrica . . . . .	0,7646	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0418	

*Dopo l'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	20,4	} V = 13,34
Temperatura . . . . .	20,8	
Altezza barometrica . . . . .	0,7610	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0389	

E queste differenze non possono essere prodotte dall'azione assorbente del gesso, poichè ho fatto vedere prima che le palle con esso fatte nel modo che ho indicato non alterano il volume dei gas; ma, per accertarmi sempre meglio di questo fatto fondamentale, ho voluto, parallelamente a quest'ultima esperienza farne una, pure della durata di 24 ore, con una palla di gesso imbevuta semplicemente d'acqua:

*Prima dell'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	21,4	} V = 14,08
Temperatura . . . . .	20,8	
Altezza barometrica . . . . .	0,7646	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0397	

*Dopo l'esperienza*

Idrogeno umido . . . . .	21,4	} V = 14,08
Temperatura . . . . .	20,8	
Altezza barometrica . . . . .	0,7611	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0347	

Cotesto modo di agire delle soluzioni cromiche di diversa concentrazione verso l'idrogeno, non conforme a quello trovato dal Ludwig, potrebbe, è vero, dipendere dalla temperatura dell'ambiente al momento nel quale fu fatta la soluzione satura, e dalla temperatura dell'ambiente durante le esperienze gassometriche; poichè, come lo stesso Ludwig dice a proposito dell'ossido di carbonio, l'innalzamento della temperatura favorisce l'ossidazione (1). Ma quel che non si può in questo modo spiegare è l'azione delle soluzioni cromiche sull'ossido di carbonio, poichè, secondo le mie esperienze, non solo il liquido della diluizione 1 : 3, ma anche quello 1 : 2, ossidano troppo lentamente il gas in parola perchè lo si possa dosare in presenza dell'idrogeno.

Io ho sperimentato sopra un miscuglio di ossigeno e ossido

(1) I due lavori del Ludwig, fatti a Vienna, furono pubblicati nel mese di febbraio.

di carbonio contenente, secondo i risultati di un'analisi eudiometrica :

Ossido di carbonio	. 24,28
Ossigeno	. . . 75,72
	<hr/>
	100,

Dopo 3 ore di azione della soluzione 1 : 3 e assorbimento con potassa si ebbe :

*Prima dell'esperienza*

Miscuglio gassoso umido	. . . . . 23,6	} V = 15,26
Temperatura	. . . . . 20,2	
Altezza barometrica	. . . . . 0,7608	
Colonna di mercurio nel tubo	. . . . . 0,0484	

*Dopo l'esperienza*

Miscuglio gassoso secco	. . . . . 22,6	} V = 14,95
Temperatura	. . . . . 21,2	
Altezza barometrica	. . . . . 0,7603	
Colonna di mercurio nel tubo	. . . . . 0,0473	

E dopo ulteriore azione della stessa soluzione per altre 14 ore e trattamento con potassa :

Miscuglio gassoso secco	. . . . . 22	} V = 14,55
Temperatura	. . . . . 21,4	
Altezza barometrica	. . . . . 0,7598	
Colonna di mercurio nel tubo	. . . . . 0,0462	

Ciò importa che in 17 ore è stato ossidato, ed in seguito assorbito dalla potassa, 0,71 di gas, cioè 4,65 % del miscuglio gassoso. Ludwig dice difatti che il liquido cromatico così diluito ossida lentamente l'ossido di carbonio.

Colla soluzione della diluizione 1 : 2, quella cioè che il Ludwig consiglia di fare agire 12 ore per la separazione completa dell'ossido di carbonio dall'idrogeno, si ebbe, dopo 16 ore e assorbimento con potassa:

*Prima dell'esperienza*

Miscuglio gassoso umido . . . . .	23,8	} V = 15,54
Temperatura . . . . .	21,5	
Altezza barometrica . . . . .	0,7608	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0373	

*Dopo l'esperienza*

Miscuglio gassoso secco . . . . .	21,8	} V = 14,60
Temperatura . . . . .	20,8	
Altezza barometrica . . . . .	0,7612	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0373	

Finalmente dopo ulteriore trattamento per 17 ore colla stessa soluzione cromica, ed assorbimento con potassa:

Miscuglio gassoso secco . . . . .	20,8	} V = 13,88
Temperatura . . . . .	21,4	
Altezza barometrica . . . . .	0,7602	
Colonna di mercurio nel tubo . . . . .	0,0406	

Dunque dopo 33 ore è stato trasformato in anidride carbonica ed assorbito dalla potassa 1,66 di gas, cioè il 10,68 % del miscuglio gassoso, il quale conteneva invece 24,28 % di ossido di carbonio.

Laboratorio di chimica della R. Università di Palermo, ottobre 1880.

---

**Sulle due modificazioni dell'acido amidocuminico  
e l'acido acetilamidocuminico;**

**di M. FILETI.**

---

Nel 1874 Paternò ed io riducendo l'acido nitrocuminico col metodo di Boullé abbiamo ottenuto, in due operazioni diverse, due acidi della composizione dell'amidocuminico, il primo fusibile a 104° e l'altro a 129°; in quell'epoca, avendo fatto alcune comunicazioni

private al prof. U. Schiff onde annunziarle nella sua corrispondenza da Firenze alla Società chimica di Berlino, abbiamo tra le altre cose accennato alla esistenza di questi due acidi (1). In seguito continuando le nostre ricerche, ci fu impossibile di ripreparare l'acido fusibile a  $104^{\circ}$  ed invece nella riduzione si ottenne sempre l'altro fusibile a  $129^{\circ}$ ; e conservando ancora un campione del primo, preparato sin da un mese e mezzo, osservammo che il suo punto di fusione non era più  $104^{\circ}$ , ma  $129^{\circ}$ , e che quindi si era trasformato nel secondo.

Questi fatti furono riferiti al Congresso degli Scienziati che ebbe luogo in Palermo nel 1875, e pubblicati nella Gazzetta chimica (2). Nella memoria in parola anzi si disse che per il fatto della trasformazione, le lamine dell'acido fusibile a  $104^{\circ}$  avevano perduto completamente la loro trasparenza, *nel modo istesso in cui lo zolfo prismatico diventa opaco quando si trasforma in quello ottaedrico.*

La prima ipotesi che l'esistenza di due acidi amidocuminici ci suggerì, fu quella della esistenza di due acidi nitrocuminici; però, siccome dal prodotto ottenuto nitrando l'acido cuminico non potemmo separare due isomeri, fummo condotti a considerare anche come discutibile l'idea: *che l'acido amidocuminico fusibile a  $104^{\circ}$  fosse il vero corrispondente al nitrocuminico, ma che, essendo poco stabile, si trasformasse nell'altro durante la preparazione stessa; e che una sola volta, per causa ancora ignota, questa trasformazione non abbia avuto luogo* (3). E quindi conchiudemmo la nostra memoria riserbandoci di studiare se questi due acidi *derivano dallo stesso nitrocuminico, o se corrispondono a due isomeri di quest'ultimo.*

Dopo la pubblicazione della memoria accennata, avendo continuato le esperienze in quel senso, non ci riuscì più di riavere l'acido fusibile a  $104^{\circ}$ , e quindi lasciammo quelle ricerche, le quali richiedevano molto tempo e buona quantità di materia prima.

Scorsi più di tre anni il Lippmann nella sua nota sull'aldeide nitrocuminica pubblicata insieme a Strecker, (4) e nella quale descrisse anche la formazione dell'acido nitrocuminico (identico con quello di Cahours) per l'ossidazione dell'aldeide corrispondente, disse che Paternò ed io dalla riduzione del nitroacido avevamo ottenuto un miscuglio di due amidoacidi e che, se questo è vero, l'acido

(1) Berliner Berichte VII, 1874, p. 81.

(2) Gazz. chim. ital. V, 1875, p. 383.

(3) l. c. p. 385.

(4) Berliner Berichte VII, 1879, p. 79.

nitrocuminico ordinario deve essere un miscuglio di due isomeri; egli si riserbò di studiare più da vicino quest'argomento.

Finalmente nel marzo scorso il Lippmann stesso rendendo conto delle sue esperienze fatte insieme a Lange (1) sull'acido ossicuminico, dice, a proposito dell'amidoacido, che la soluzione del suo cloridrato trattata con idrato sodico lascia precipitare l'acido dapprima allo stato liquido e poscia allo stato solido; che quello liquido solidificandosi dà cristalli fusibili a  $104^{\circ}$ , mentre quello che si precipita direttamente allo stato solido si fonde a  $129^{\circ}$ ; ed aggiunge che l'acido fusibile a  $104^{\circ}$  non esiste, poichè la sostanza da lui ottenuta con questo punto di fusione, quando è bollita con molta acqua si trasforma completamente e facilmente nell'acido fondentesi a  $129^{\circ}$ , restando una piccola quantità di un olio la cui presenza abbassava il punto di fusione.

Io mi proposi allora di riprendere l'argomento onde tentare di nuovo la preparazione dell'acido a p. di f.  $104^{\circ}$ , e allo stato puro, per come lo avevo ottenuto la prima volta. Però trovandomi nel mio laboratorio dell'Università di Catania, sprovvisto completamente di mezzi e nella impossibilità di fare la benchè menoma esperienza, dovetti aspettare sino alle vacanze estive nelle quali il Prof. Paternò avendomi colla solita cortesia accolto nel suo laboratorio, potei portare a compimento queste ricerche.

Invero, per mostrare l'inesattezza delle conclusioni del Lippmann, non sarebbero state necessarie ulteriori esperienze, bastando all'uopo un attento esame di quanto fu detto da Paternò e da me; ed io debbo supporre che il Lippmann non abbia avuto soltanto conoscenza di quelle due parole che si trovano nella corrispondenza alla Società chimica di Berlino, ma che abbia naturalmente letto la memoria di cui più sopra ho riportato le conclusioni, pubblicata nella Gazzetta Chimica, cioè nell'unico giornale di chimica che esiste in tutta Italia.

Da questa memoria si rileva dunque che sono ignote le condizioni di preparazione dell'acido fusibile a  $104^{\circ}$ ; che esso fu ottenuto puro, in grandi cristalli trasparenti e che fu analizzato; che esso si trasforma anche spontaneamente nell'altro fusibile a  $129^{\circ}$  diventando opaco, senza il bisogno, quindi, che si separi *quella piccola quantità di un olio la cui mescolanza ne abbassa il punto di fusione*; anzi essendo spontanea la trasformazione, se impuro era l'acido fusibile a  $104^{\circ}$ , impuro sarà quello che ne risulta. Il Lippmann trova il punto di

(1) Wiener Monatshefte für Chemie I, 1880, p. 217.

fusione di quest'acido, che egli dice impuro, a  $104^{\circ}$ , precisamente cioè alla stessa temperatura alla quale l'ho trovato con Paternò, seguendo un metodo di riduzione del tutto differente; ed è poi curioso il volere attribuire a quelle gocce oleose l'ufficio di abbassare in modo così costante il punto di fusione, mentre che la soluzione di acido amidocuminico puro, se è fatta bollire per un certo tempo, si decompone, specialmente alla luce, in piccola quantità. Con ciò non intendo dire che l'acido ottenuto direttamente dalla precipitazione del cloridrato con soda sia puro, ma che fondandosi *unicamente* sul fatto della trasformazione di quello a p. di f.  $104^{\circ}$  nell'altro per l'ebollizione della sua soluzione acquosa, e della presenza di qualche goccia oleosa, non è permesso mettere in dubbio le esperienze altrui.

D'altra parte è naturale che avendo noi osservato l'esistenza di due acidi amidocuminici, avessimo annunziato, tra le *ipotesi* possibili, anche quella dell'esistenza di due acidi nitrocuminici che difficilmente si lasciano separare; certamente non avremmo messo avanti questa idea se fosse stato allora dimostrato, come lo è ora, che il prodotto della nitratura dell'acido cuminico è una sostanza unica.

Con le presenti esperienze sono arrivato a stabilire in certo modo le condizioni favorevoli alla formazione dell'acido fusibile a  $104^{\circ}$ , ed a seguire nettamente la sua trasformazione nell'altro. Il metodo per la sua preparazione è invero molto semplice, poichè consiste nella cristallizzazione in determinate circostanze; ma prima di arrivare alla conoscenza di questo fatto io avevo tentato altre vie, che consistevano nello studio di alcuni derivati amidocuminici.

L'acido amidocuminico impiegato in queste esperienze non fu preparato col metodo di Boulet, ma con quello più comodo della riduzione con solfuro ammonico: sciolgo il nitroacido in un eccesso di ammoniaca concentrata, faccio passare per molto tempo una corrente di idrogeno solforato scaldando verso  $70^{\circ}$ , lascio in riposo una intera notte, decompongo il solfuro ammonico per ebollizione, e precipito l'acido per mezzo di acido acetico (1).

(1) Per la preparazione dell'acido nitrocuminico ho impiegato le porzioni già altra volta indicate, cioè per 100 gr. di acido cuminico, 400 di acido nitrico a 1,48; se invece di aggiungere acqua subito dopo la reazione, si lascia in riposo tutta la notte, si trova separata una parte del nitrocomposto in grossi cristalli gialli e molto teneri, tanto da essere scalfiti dalle unghie. Questi cristalli hanno la proprietà sin'ora non osservata di essere in alto grado fosforescenti; quando, in una stanza poco

L'acido amidocuminico sia che si metta in libertà per l'addizione di acido acetico al sale ammonico o per l'aggiunta di idrato sodico alla soluzione del cloridrato, si precipita *sempre* allo stato liquido, e si solidifica dopo alcuni minuti quando si agita con bastoncino di vetro; se però dopo la precipitazione di parte di esso si sospende per poco la ulteriore aggiunta di acido acetico o di soda, aspettando che si solidifichi, allora quello che è messo in libertà in seguito si separa, è vero, sempre oleoso perchè il liquido diventa in quel punto lattiginoso, ma si solidifica istantaneamente. È solo in questo senso che ho potuto osservare quanto dice il Lippmann, cioè che l'acido amidocuminico si precipita dapprima liquido e poi direttamente allo stato solido.

Quando l'acido amidocuminico puro si scioglie in discreta quantità di acqua bollente, e la soluzione si lascia in riposo a raffreddare lentamente, allora in un certo numero di casi si deposita, insieme a un pò di acido fusibile a  $129^{\circ}$ , anche di quello fusibile a  $104^{\circ}$ . L'esperienza riesce meglio quando è fatta in piccolo, ed ecco il modo preciso nel quale opero: — In un piccolo palloncino di vetro metto gr. 20 di acqua con gr. 0,4 di acido amidocuminico purificato per 2 o 3 cristallizzazioni dall'acqua bollente, e fusibile a  $129^{\circ}$ ; attacco al palloncino un refrigerante disposto a ricadere, e faccio bollire sino a che l'acido si sia disciolto *completamente*; lasciando raffreddare in riposo si osserva che il liquido diventa lattiginoso, e dopo qualche ora è nuovamente limpido perchè le goccioline oleose si son radunate sul fondo del vaso; intanto cominciano a depositarsi dei cristalli, e dopo un tempo piuttosto lungo, p. e. l'indomani, si trova che l'acido depositato si fonde a  $129^{\circ}$ , o che oltre di questo ci son delle laminette sottilissime e molto lunghe, flessibili e trasparenti aggruppate attorno a un punto, e fusibili a  $104^{\circ}$ ; o che finalmente, oltre delle goccioline oleose, non si è formato altro che di quest'ultimo acido; esso del resto si riconosce subito, con un pò d'abitudine, pel modo col quale cristallizza.

Se queste laminette sottili trasparenti e molti splendenti si son formate, si tirano fuori con una bacchetta e si asciugano su

illuminata o meglio buja, sono compressi col pestello p. e. o sono rotti colle mani o tagliati con un coltello, o anche semplicemente quando si fa loro subire un leggero urto facendoli, p. e. cadere sopra un tavolo dall'altezza di qualche centimetro, allora essi emanano una vivissima luce bianca bleuastrea; la loro polvere, come pure l'acido cristallizzato dalla benzina, non è fosforescente.



carta sugante senza comprimerle; osservatone il punto di fusione si trova a  $104^{\circ}$ ; ma se qualcuna di esse era già diventata opaca in tutto o in parte, allora questa parte opaca e fragile si fonde a  $129^{\circ}$ .

Si hanno risultati ancora più soddisfacenti lasciando raffreddare il liquido con maggior lentezza, cosa che ho ottenuto immergendo il palloncino tappato, dopo che si è fatta la soluzione completa, in acqua riscaldata sino all'ebollizione, e lasciando il tutto in lungo riposo.

M'è accaduto qualche volta di trovare l'indomani il liquido senza traccia di sostanza cristallizzata; aggiungendo allora una laminetta dell'acido fusibile a  $104^{\circ}$  e di fresco preparato, si son formate, nella massa del liquido, delle lamine fusibili pure a  $104^{\circ}$ .

Anche meglio riesce l'esperienza scaldando in tubi chiusi in una stufa Carius per tre quarti d'ora a 1 ora alla temperatura di  $110^{\circ}$  gr. 0,5 di acido fusibile a  $129^{\circ}$  con gr. 10 di acqua, e lasciando i tubi dentro la stufa sino all'indomani; si osserva allora che nel liquido vi sono sospese, aggruppate attorno a un punto, le laminette flessibili e trasparenti fondentisi a  $104^{\circ}$ .

Alcune volte ho spinto la temperatura sino a  $150^{\circ}$  e anche sino a  $200^{\circ}$ , con gli stessi risultati; soltanto in questo caso si forma una traccia di sostanza oleosa per la decomposizione di piccola porzione dell'acido.

In tutti questi modi di sperimentare però, non deve aspettarsi di ottenere *sempre* l'acido fusibile a  $104^{\circ}$ ; ed in vero mentre in alcuni casi esso trovasi insieme con quello fusibile a  $129^{\circ}$  in moltissimi non si forma.

Inoltre quand'anche si formi, bisogna aver molta cura nell'asciugarlo, poichè si trasforma spesso in un tempo molto breve nell'altro, e questa trasformazione avviene anche prima quando lo si comprime con un corpo duro; una volta che essa è cominciata in un punto, si propaga con grande facilità in tutta la massa di lamine, le quali, a vista d'occhio, vanno perdendo la trasparenza diventando contemporaneamente fragilissime. Anzi quando una soluzione acquosa calda lascia depositare acido amidocuminico fusibile a  $129^{\circ}$  non in tavolette a contorno romboidale o esagonale irregolare (che richiamano, come dice Cahours, quelle dell'acido cuminico) isolate o aggruppate se si vuole in vario modo, ma in forma di lamine opache le quali vedute al microscopio si trovano costituite da tavolette simili a quelle sopra cennate, allora, io credo, quell'acido si era separato allo stato fusibile a  $104^{\circ}$  ed istantaneamente dopo si trasformò nella modificazione fondentesi a  $129^{\circ}$ .

Ho voluto seguire da vicino la trasformazione dell'acido a p. di f.  $104^{\circ}$  nel più stabile: messone un po' sul portaoggetti di un microscopio, l'ho guardato a piccolo ingrandimento; le laminette si vedono come lunghe fettucce intrecciate tra di loro; fissatane una si osserva che, dopo un certo tempo, cominciano a formarsi delle strie parallele in senso trasversale, e si vanno distaccando tavolette trasparenti piccolissime a contorno romboidale e più spesso esagonale irregolare; se queste tavolette restano al loro posto, il loro assieme conserva la forma della lamina primitiva; ma essa è fragile e guardata ad occhio nudo non è più trasparente, appunto perchè è costituita da questi piccoli cristalli. In questo stato la sostanza si fonde a  $129^{\circ}$ .

Dunque l'acido amidocuminico fusibile a  $104^{\circ}$  esiste; esso è diverso, almeno nelle proprietà fisiche, da quello fusibile a  $129^{\circ}$ . nel quale si trasforma facilmente; ma la diversità che esiste negli acidi pare che non esista nei loro derivati. È questo un caso di vera isomeria nel senso chimico o anche di isomeria fisica? Non mi pare. Da tutto il comportamento io son condotto a credere che si tratti, come nello zolfo, di dimorfismo, ma non ho misurato i cristalli; sarebbe questo, per quanto io sappia, il quarto caso di dimorfismo nei composti organici, dopo l'idrochinone, il paranitrofenol e l'acetotoluide (1,4). Ripeto però che quando si vuol avere quest'acido fusibile a  $104^{\circ}$ , non basta mettersi nelle condizioni che ho detto, ma è necessario aver pazienza e ripetere tante volte la prova, magari in vari modi, sino a che lo si ottiene.

Non è quistione di *piccole quantità di un olio la cui mescolanza fa abbassare il punto di fusione*, ma è proprio una sostanza unica che cambia facilmente di proprietà fisiche.

*Acido acetilamidocuminico.* Si tratta l'acido amidocuminico con eccesso di anidride acetica; la reazione avviene con sviluppo di molto calore; alla fine si aggiunge acqua, si raccoglie la sostanza solida sopra un filtro, la si lava, si asciuga e si cristallizza dall'alcool bollente. Si deposita in aghi sottili fusibili a  $248-250^{\circ}$ .

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

Gr. 0,3125 di sostanza diedero gr.0,7437 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1979 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gr. 0,3156 di sostanza diedero gr.0,019296 di azoto ; cioè in 100 parti :

	Trovato	Calcolato
Carbonio	64,90	65,15
Idrogeno	7,03	6,78
Azoto	6,10	6,33

L'acido acetilamidocuminico è insolubile o appena solubile nella maggior parte dei solventi ordinari; all' ebollizione si scioglie però discretamente nell'alcool, mentre che alla temperatura di 20°,5 cento parti di questo liquido disciolgono 0,90 di acido.

L'acido acetilamidocuminico si scioglie negli alcali e nei carbonati alcalini; se però la soluzione ammoniacale si fa bollire per scacciare l'eccesso di ammoniaca, e si continua ancora l'ebollizione dopo che quest' eccesso se n' è andato, allora si comincia a depositare l'acido primitivo ; lo stesso avviene se la soluzione ammoniacale si svapora a bagno maria.

La soluzione neutra ammoniacale precipita in cilestre con solfato di rame ed in bianco con acetato di piombo e cloruro mercurico; quest'ultimo precipitato si va separando in aghetti; non precipita coi cloruri calcico o baritico e con solfato magnesico. In soluzione concentrata precipita in bianco con nitrato di argento, ed il precipitato amorfo, lasciato dentro il liquido, dopo alcuni giorni diventa cristallino e si formano dei mammelloni; se la soluzione non è molto concentrata allora non si ha subito un precipitato, ma dopo un tempo più o meno lungo si separa il sale d'argento pure sotto forma di mammelloni.

L'acido acetilamidocuminico quando è scaldato in tubi chiusi a 230° per 1 ora con acqua, si decompone in acido acetico ed acido amidocuminico, il quale cristallizza, e si ottiene o la modificazione fusibile a 104°, o quella fusibile a 129°, o tutte e due.

*Azione dell'aldeide sull'acido amidocuminico.* L'acido amidocuminico si scioglie a freddo nell'aldeide acetica; aggiungendo acqua si separa una sostanza rossa amorfa, insolubile nei solventi ordinari, meno che nell'alcool. Sotto questo riguardo si comporta come la sostanza rossa ottenuta per l'azione della luce sopra l'acido nitrocuminico. La soluzione alcoolica ha fluorescenza verde; essa è precipitata dall'acqua e dall'etere.

Questa sostanza si scioglie nel carbonato sodico e l'acido cloridrico la riprecipita. Sarà probabilmente un prodotto di condensazione dell'aldeide con l'acido con eliminazione di acqua, ma non fu più oltre esaminata.

Laboratorio di chimica della R. Università di Palermo. Ottobre 1880.

---

### **Distillazione della cinconina sullo zinco.**

**Nota di M. FILETI.**

---

Dall'aver ottenuto, per l'azione del bromo sulla cinconina, un derivato bromurato dell'antracene, io conchiusi che nella cinconina deve probabilmente esistere il nucleo antracenico; d'altra parte essendo stato dimostrato che la chinolina contiene, conformemente alla previsioni di Koerner, l'atomo di azoto nel suo stesso nucleo, non mi par che si sia molto lontani dal vero ammettendo che uno degli atomi di azoto della cinconina si trovi contenuto nel nucleo di essa; il quale quindi si potrebbe supporre costituito da quelli dell'antracene e della benzina, contenente però quest'ultimo un atomo di azoto al posto di uno di carbonio.

Io ho intrapreso delle esperienze, onde studiare l'argomento in questo senso; siccome però sono costretto a sospendere per qualche mese queste ricerche, rendo conto, con la presente nota, della distillazione che ho fatto della cinconina colla polvere di zinco, malgrado che sia per ora un lavoro tutt'altro che completo.

In ciascuna operazione ho adoperato gr. 20 di cinconina secca mescolata con 10 volte il suo peso di polvere di zinco; ho trovato che la distillazione si fa nel miglior modo in storte di vetro riscaldate in un bagno costituito da limatura di ferro, nella quale s'introduce la storta sino al punto in cui arriva la sostanza; in cotesto modo l'operazione va molto regolarmente, ed in ciascuna storta, di vetro molto fusibile, ho potuto fare sino ad 8 o 10 operazioni. La limatura di ferro potrebbe adoperarsi con molto vantaggio nei bagni invece della sabbia.

Prima che la temperatura arrivi ai 300° comincia a svilupparsi un gas il quale è costituito da idrogeno e ammoniac; spingendo ancora avanti l'azione del calore pare che aumenti la quantità di  $NH_3$  e comincia a distillare una sostanza liquida.

Questo distillato liquido per la maggior parte bolle ad elevatissima temperatura; è costituito da chinolina e lepidina in piccole quantità, da una base bollente attorno ai  $300^{\circ}$  nel vuoto e di cui il cloroplatinato contiene 23,4 % di platino, e finalmente da altre basi ancora non isolate e bollenti ancora a più elevata temperatura.

Da quel che resta nella storta, in seguito alla distillazione secca, si estrae, per mezzo di acido cloridrico, sviluppandosi contemporaneamente ac. cianidrico, una sostanza contenente zinco e che cristallizza in sottilissimi aghi; non ne ho avuto tanto da sottoporla all'analisi.

Mi propongo, nel riprendere queste esperienze, di operare in condizioni un po' diverse, e principalmente di non spingere molto l'azione del calore.

Laboratorio di chimica della R. Università di Palermo, ottobre 1880.

---

### **Azione del bromo e del cloro sulla nitrocanfora:**

**di R. SCHIFF.**

---

Sono pochi mesi che in una memoria nei Rendiconti della Società chimica di Berlino (1), io descrissi la preparazione della nitrocanfora partendo della bromonitrocanfora per l'azione della potassa alcoolica; facendo osservare che quasi due anni fa, il signor E. Armstrong aveva pubblicato una nota in cui diceva unicamente che per l'azione dell'acido nitrico sulla bromocanfora, oltre ad acido canforico, si ottiene un prodotto nitrato.

Alcuni giorni dopo la pubblicazione della mia memoria, ricevetti una lettera del signor Armstrong nella quale egli deplora l'eccessivo laconismo con cui il corrispondente della Società chimica di Berlino a Londra ha trasmesso la sua nota ai « Bericte ».

In quella lettera il signor Armstrong mi dice di avere ottenuto già da qualche tempo la bromonitro e la nitrocanfora e di avere altresì fatto agire il cloruro di zinco ed altri mezzi desidratanti sopra diversi derivati della canfora.

Io gli risposi immediatamente rammaricando la collisione av-

(1) XIII, p. 1402.

venuta e pregando il signor Armstrong di volermi indicare la via che egli si proponeva di seguire, affinchè io potessi tracciarmene un'altra ed evitare così dei nuovi incontri.

Questa mia lettera rimase senza risposta e la medesima sorte toccò ad altri due miei inviti fatti nello stesso senso, dimodochè io ritengo oramai di poter continuare tranquillamente nel mio lavoro senza tenermi legato da alcun impegno.

Come già descrissi in un'altra memoria la bromonitrocànfora, tanto per l'azione dell'idrogeno nascente, quanto anche per l'azione della potassa alcoolica, scambia l'atomo di bromo con un atomo di idrogeno e diventa un forte fenol: la nitrocànfora. Da questi sperimenti e da alcuni altri che non sto a ripere, io dedussi che il bromo nella bromonitrocànfora deve essere legato direttamente all'atomo di ossigeno, dimodochè per la semplice sostituzione mediante un atomo di idrogeno il gruppo — OBr diventa il gruppo fenico — OH.

Per confermare viepiù questa interpretazione era necessario di riottenere la bromonitrocànfora, sostituendo un atomo di bromo all'idrogeno del gruppo ossidrilico nella nitrocànfora.

Per fare questo io scelsi di far agire il bromo sul sale potassico della nitrocànfora, del quale per diversi scopi aveva preparato grandi quantità.

In una soluzione acquosa fredda di potassionitrocànfora, versai una quantità di bromo corrispondente ad una molecola. Immediatamente si formò un precipitato solido giallo, mentre il liquido acquoso soprastante era colorato in rosso da un poco di bromo che non aveva preso parte alla reazione.

Il liquido fu scolorato per aggiunta di potassa caustica e separato dal precipitato mediante filtrazione. Si ottenne così un prodotto insolubile negli acidi e negli alcali, assai solubile nell'alcool caldo, dal quale cristallizza in aghi splendenti che riscaldati in un tubetto si decompongono con violenza mandando gran copia di vapori nitrosi e di bromo e che, come dimostrerò più sotto, sono inattaccabili dall'acido nitrico concentrato e bollente. Tutte queste proprietà coincidono esattamente con quelle della bromonitrocànfora e solo in un punto la nuova sostanza differisce da quest'ultima. Questo è il punto di fusione. Mentre la bromonitrocànfora fonde a 104° gradi il nuovo prodotto fonde a 94-95° e non è possibile, nè per molteplici cristallizzazioni, nè per lunghe ebollizioni coll'acido nitrico concentrato di alzare menomamente questo punto di fusione.

Riconosciuta così la diversità della mia sostanza dalla bromo-

nitrocanfora, mi acciui a stabilirne la formola mediante l'analisi, ma con mia grande sorpresa, tanto per il carbonio, come anche per l'idrogeno e l'azoto, io ottenni dei valori esattamente concordanti con quelli richiesti dalla bromonitrocanfora. Cominciai perciò a sospettare una isomeria che mi pareva affatto inspiegabile, giacchè il nuovo composto, essendo di natura neutra ed anche per l'andamento delle reazioni, doveva avere il bromo al posto del potassio nella potassionitrocanfora il quale alla sua volta doveva trovarsi al posto del bromo nella bromonitrocanfora dalla quale derivava. Ma, determinando il bromo nel nuovo composto, io trovai che esso si discostava di circa il 10 per cento dalla quantità calcolata per la bromonitrocanfora.

Riferirò le analisi eseguite, facendo osservare che l'analisi completa N.° I è fatta col prodotto fusibile a 94-95°, purificato semplicemente per quattro cristallizzazioni dall'alcool; mentre l'analisi N. II si riferisce ad una porzione pure essa fonde a 94-95°, ma che era stata sottomessa ad una lunga ebollizione coll'acido nitrico concentrato, e dopo cristallizzato una volta dall'alcool. Come si vede i due prodotti sono assolutamente identici:

I. Gr. 0,5013 di sostanza fornirono gr. 0,8004 di  $\text{CO}_2$ , gr. 0,2390 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. Gr. 0,2815 di sostanza fornirono gr. 0,4460 di  $\text{CO}_2$ , gr. 0,1353 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

III. Gr. 0,4816 di sostanza fornirono gr. 20,8 cmc di azoto.  
t = 19° B = 762.

IV. Gr. 0,5600 di sostanza fornirono gr. 25,2 cmc di azoto.  
t = 19° B = 762.

V. Gr. 0,4236 di sostanza fornirono gr. 0,1778 di AgBr, gr. 0,0084 di Ag.

VI. Gr. 0,5620 di sostanza fornirono gr. 0,2421 di AgBr, gr. 0,0085 di Ag.

VII Gr. 0,7166 di sostanza fornirono gr. 0,3280 di AgBr,

ossia in 100 parti

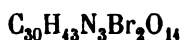
	I	II	III
C %	43,54	43,50	—
H %	5,29	5,34	—
N %	5,00	5,20	—
Br %	19,33	19,44	19,47

mentre la bromonitrocanfora  $C_{10}H_{14}BrNO_3$  richiede:

C %	43,48
H %	5,07
N %	5,07
Br %	28,98.

Havvi, come si vede, una perfetta concordanza tra i valori per il carbonio, l'idrogeno e l'azoto e quelli trovati nello esperimento; mentre vi è una grandissima differenza tra i valori trovati per il bromo e quello richiesto dalla bromonitrocanfora.

L'unica formola che soddisfi ai numeri trovati è:

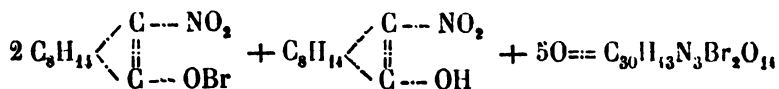


per la quale si calcola

C %	45,46
H %	5,18
N %	5,06
Br %	19,30

Si vede dunque che è avvenuto qui il caso singolare, che in una molecola complessa formata da 3 molecole di bromonitrocanfora, un atomo di bromo, uguale a 80, è stato sostituito da 5 atomi di ossigeno, la somma dei quali (5 volte 16) è pure uguale a 80; dimodochè il rapporto degli altri atomi nella molecola, salvo l'aggiunta di un atomo d'idrogeno, non ha quasi cambiato nel passaggio della bromonitrocanfora al nuovo composto.

La costituzione di questo mi è ancora inintelligibile, solo posso dire, che per il fatto, che per l'azione della potassa alcoolica su questo composto si forma della nitrocanfora ordinaria; pare che debba considerarsi come un prodotto di addizione di 5 atomi di ossigeno ad un complesso di 2 molecole di bromonitrocanfora e di una molecola di nitrocanfora. Difatti:



La seguente reazione milita in favore di questo modo di ve-



dere: sciogliendo nel toluene il prodotto secco e facendo bollire per alcune ore in presenza di una quantità corrispondente a 4 atomi di sodio, solo una parte del sodio viene attaccata, mentre con sviluppo gassoso si precipita un composto salino giallo, che separato dal toluene, si scioglie nell'acqua. Dalla soluzione un acido precipita abbondante quantità di nitrocanfora. Nel toluene invece rimane disciolta della bromonitrocanfora ordinaria fondente a 104-105 gradi che si ottiene distillando il toluene con vapori d'acqua e ricristallizzando dall'alcool il residuo.

Pare dunque che per l'azione del sodio metallico la molecola di nitrocanfora, esistente nel nuovo composto, si sia eliminata allo stato di sale sodico, mentre le due molecole di bromonitrocanfora rimasero intatte. Questa reazione però lasciò sempre incerta la funzione degli atomi di ossigeno addizionali nella molecola complessa del nuovo composto.

Giova notare che anche impiegando, nell'azione del bromo sulla potassionitrocanfora, la quantità doppia di bromo di quella corrispondente a 2 atomi; l'eccesso di bromo rimane inattivo e sempre si forma la sostanza qui descritta.

La potassa acquosa diluita e bollente è senza azione, ma facendo agire la potassa alcoolica sul nuovo prodotto, la reazione si compie esattamente come se si trattasse della bromonitrocanfora ordinaria: il liquido si riscalda e si depone moltissimo bromuro potassico. Scacciato l'alcool e sostituito con acqua, per l'aggiunta di un acido, si ottiene un abbondante precipitato di nitrocanfora, avente tutte le proprietà già descritte a suo tempo, e della quale l'analisi fornì i seguenti risultati:

I. Gr. 0,3860 di sostanza dettero gr. 0,8594 di  $\text{CO}_2$  gr. 0,2610 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. Gr. 0,4400 di sostanza dettero gr. 0,9806 di  $\text{CO}_2$  gr. 0,2991 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

ossia in 100 parti

	trovato		calcolato per	
	I.	II.	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	
C %	60,72	60,78	C %	60,91
H %	7,51	7,55	H %	7,61

Dopo questi singolari risultati ottenuti nell'azione del bromo sulla nitrocanfora, mi accinsi a studiare l'azione del cloro sulla stessa

sostanza. Quest'azione, se riusciva analoga a quella del bromo, doveva fornire una cloronitrocanfora triplicata, nella quale un atomo di cloro fosse sostituito da ossigeno.

Come si vedrà, non mi sono ingannato nelle mie aspettative.

Facendo gorgogliare il cloro in una soluzione acquosa di potassionitrocanfora, ogni bolla produce un precipitato bianco pulverulento, mentre il liquido rimane giallo. Finita la reazione, si assorbe il cloro in eccesso per aggiunta di potassa caustica, si filtra e si cristallizza dall'alcool acquoso. Si ottiene così un composto bianco cristallino, di un odore simile alla trementina, che fonde a 110 gradi ed è insolubile negli acidi e negli alcali.

Le analisi dettero i risultati seguenti:

I. Gr. 0,3436 di sostanza fornirono gr. 0,6508 di  $\text{CO}_2$  gr. 0,1964 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. Gr. 0,3995 di sostanza fornirono gr. 0,7602 di  $\text{CO}_2$  gr. 0,2239 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

III. Gr. 0,4997 di sostanza fornirono gr. 26,0 cc. di N.  $t = 18$ ,  $B = 764,3$ .

IV. Gr. 0,3249 di sostanza fornirono gr. 17,1 cc. di N.  $t = 18$ ,  $B = 761$ .

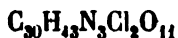
V. Gr. 0,4316 di sostanza fornirono gr. 0,1640 di  $\text{AgCl}$  gr. 0,0066 di Ag.  
ossia in 100 parti:

	I.	II.
C %	51,69	51,89
H %	6,35	6,23
N %	6,03	6,08
Cl %	10,00	—

Questa sostanza non è perciò cloronitrocanfora  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3\text{Cl}$ , la quale richiederebbe:

C %	51,83
H %	6,04
N %	6,04
Cl %	15,33.

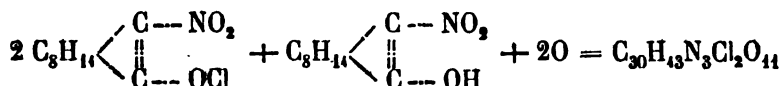
I valori trovati corrispondono invece molto bene alla formola:



per la quale si calcola :

C %	52,02
H %	6,21
N %	6,06
Cl %	10,25.

Si vede dunque che anche qui, come nel caso precedente, noi abbiamo un complesso di tre molecole di cloronitrocannfora nel quale uno dei tre atomi di cloro è stato sostituito da ossigeno, mentre, come nel composto bromurato, havvi aggiunta di un atomo di idrogeno. La molecola di questa sostanza può dunque considerarsi come composta di 2 molecole di cloronitrocannfora e di due atomi di ossigeno. Difatti :



Giova notare la singolare relazione che passa tra questo composto e quello bromurato prima descritto. Nel primo caso un atomo di bromo, uguale a 80, era stato sostituito da quel numero di atomi di ossigeno che, sommati, più si avvicinano al peso atomico del bromo rimpiazzato. Vi trovammo 5 atomi, che sommati formano appunto 80. — Nel secondo caso invece, il peso dell'atomo di cloro essendo 35,5, non vi sono subentrati che due atomi di ossigeno, la di cui somma 32 è il multiplo di 16 che più si avvicina al numero 35,5.

Con ciò non voglio naturalmente pretendere che questa sia la ragione, perchè, rimando analogamente costituite le molecole del composto bromurato e di quello clorurato, una volta vi si trovano cinque ed una volta due atomi di ossigeno addizionali; ma la coincidenza accennata mi pareva degna di essere notata.

Sono occupato a cercare dei dati sperimentali per spiegare, in qual modo questi atomi di ossigeno addizionali siano congiunti al resto della molecola e spero di potere tra poco completare questa nota preliminare.

Laboratorio di chimica generale della R. Università di Modena.

**Sopra alcuni prodotti della distillazione secca  
della gelatina:**

**dei Dottori UGO WEIDEL e GIACOMO L. CIAMICIAN.**

(Estratto d'una memoria pubblicata nei bollettini  
dell'Accademia delle scienze di Vienna).

Nella nostra memoria (1) sulle sostanze non alcaline contenute nel cosiddetto olio animale ricavato dalle ossa mediante distillazione secca, abbiamo dimostrato che i nitrili degli acidi grassi che copiosamente si riscontrano in quest'olio non sono prodotti di scomposizione della gelatina ma bensì derivati dell'azione dell'ammoniaca sulle materie grasse contenute nelle ossa. Nel tempo istesso abbiamo accennato che le sostanze che precipuamente s'ottengono dalla gelatina mediante la distillazione secca sono i corpi della serie del pirolo (pirolo, omopirolo, dimetilpirolo) e che inoltre in piccola quantità si forma una sostanza bellamente cristallizzata.

Avendoci procurate maggiori quantità di questo nuovo corpo siamo ora in grado di estenderci più lungamente sul medesimo.

Per ottenere il maggior rendimento possibile è mestieri di non distillare in una volta che piccole porzioni di gelatina. A tal uopo ci siamo serviti d'una piccola storta di ferro capace di circa  $\frac{3}{4}$  di litro nella quale si poteva distillare circa 200 gr. di gelatina per volta.

Il collo della storta era congiunto con un lungo tubo di vetro leggermente inclinato che terminava in una bottiglia di Woulf, nella seconda tubulatura della quale era praticato e fermato verticalmente un lungo tubo di vetro per completare la condensazione delle sostanze volatili. La storta venne scaldata lentamente fino a raggiungere un lieve arroventamento.

Da principio distilla un liquido acquoso seguito poscia da un liquido olioso, mentre nel tempo stesso si sviluppano in gran copia dei vapori di carbonato e cianuro d'ammoniaca che condensandosi

(1) Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften 80 Bd. II. Abth. Octoberheft 1879 e Ber. der deutschen chem. Gesellschaft XIII, 65.

lungo le pareti dei tubi le ricoprono d'uno strato di cristalli trasparenti. Da ultimo passa un liquido denso e catromoso che pel raffreddamento si consolida in parte nel collo dello storto ed in parte nel tubo di vetro. Durante tutta l'operazione si sviluppa anche una corrente di gas infiammabili.

Il residuo che rimane nella storta è un carbone friabile e lucente contenente azoto.

La sostanza semisolida attaccata alle pareti del primo tubo contiene oltre ai sali d'ammonio anzidetti, delle squamette cristalline d'una nuova sostanza (A). Per separare le inedesime dalla massa catramosa nella quale sono immerse si tratta il contenuto del tubo dopo ogni singola distillazione coll'alcool freddo nel quale sono pressochè insolubili. Filtrando s'ottiene un liquido gialloscuro che dopo aver fatto svaporare l'alcool si aggiunge al suaccennato liquido olioso (B) raccolto nelle bottiglie di Woulf e separato dal liquido acquoso (C) mediante un imbuto a chiavetta.

A. — La sostanza cristallina ottenuta viene lavata ripetutamente coll'acqua fino che il filtrato non dà più reazione alcalina e poscia fatta cristallizzare dell'acido acetico bollente. Noi l'abbiamo chiamato *pirocolla*, considerando il modo per cui venne ottenuta dalla gelatina (colla).

È oltremodo difficile di ridurla in stato di perfetta purezza, ciò non riesce che facendola cristallizzare parecchie volte dal cloroformio e dall'acido acetico bollente e sublimare in una corrente d'acido carbonico. Purificata in tal maniera la pirocolla forma delle squamette lucenti e quasi incolore (in massa tinta lievemente in giallo). È affatto insolubile nell'acqua tanto fredda che calda ed anche l'alcool, l'etere, il benzolo e l'acido acetico glaciale non ne sciolgono a temperatura ordinaria che delle tracce. Più copiosamente non si scioglie che nell'alcool, cloroformio ed acido acetico bollente. la pirocolla sopporta un forte elevamento di temperatura senza scomporsi, sublimando prima di fondere. Per determinare il suo punto di fusione bisogna riscaldarla in tubetti chiusi, ed operando in tal maniera passa allo stato liquido a 268-269°.

La pirocolla è sostanza azotata, le analisi diedero i seguenti risultati :

C	65,18	64,22	64,49	—	—
H	3,12	3,29	3,31	—	—
N	—	—	—	15,10	15,43

Questi numeri conducono alla formola  $C_5H_3NO$  come espressione più semplice dei medesimi. Questa formola richiede :

	$C_5H_3NO$	trovato in media
C	64,52	64,63
H	3,22	3,30
N	15,05	15,27

La pirocolla è sostanza di carattere affatto indifferente dimodochè non si può determinare il suo peso molecolare servendosi di sali, ecc. Anche l'azione del cloruro acetilico, del ioduro metilico e dell'anidride acetica rimase infruttuosa. Essendo però la pirocolla sostanza volatile abbiamo determinato la densità allo stato gassoso ottenendo i seguenti risultati.

Operando secondo il metodo di Vittorio Meyer in un bagno di zolfo bollente risultarono i numeri :

6,1 e 6,3

che corrispondono alla doppia formola  $C_{10}H_6N_2O_2$  la quale richiede:

$$d = 6,44$$

Dalle sperienze descritte più in basso ci parve però più probabile la formola semplice  $C_5H_3NO$  e supponendo d'aver da fare con un caso di densità anormale abbiamo tentato di determinare il peso molecolare a temperature più elevate, ma non ci fu possibile di raggiungere lo scopo perchè la pirocolla cominciava digià a scomporsi. Ci siamo perciò risolti di servirci del metodo che Sommaruga (1) impiegò per determinare il peso molecolare dell'indicotina operando in un bagno di zolfo bollente ma a pressione molto bassa (69,1 e 46,9 mm.), ottenendo in tal guisa dei numeri molto esatti, ma però sempre corrispondenti alla formola doppia :

6,16 e 6,42

Da queste determinazioni risulta essere :



realmente la formola della pirocolla.

(1) Sitzungsber der Wiener Akademie 1878.

*Azione della potassa caustica sulla pirocolla.*

La pirocolla si scioglie in una soluzione di potassa caustica bollente senza dar origine ad uno sviluppo d'ammoniaca, trasformandosi in una nuova combinazione che si ottiene subito in stato quasi puro estraendo coll'etere la soluzione acidulata con dell'acido solforico molto diluito. Saporando l'estratto eterico risulta una sostanza cristallina lievemente tinta in rosa che facendola cristallizzare dall'acqua forma delle grosse scaglette che tolte dall'acqua madre prendono un colore grigio ed un'apparenza quasi metallica.

Questa è una proprietà caratteristica dell'acido carbopirolico scoperto e descritto da Schewanert (1), identico affatto colla sostanza da noi ottenuta dalla pirocolla.

L'acido carbopirolico fonde secondo le nostre esperienze, operando in tubetti chiusi a 194° scomponendosi parzialmente.

I risultati delle analisi sono i seguenti :

				$C_5H_5NO_2$
C	54,12	53,95	—	54,05
H	4,48	4,63	—	4,50
N	—	—	12,80	12,61

Abbiamo pure fatto un sale baritico di quest'acido e lo abbiamo trovato in tutto corrispondente alla descrizione che Schewanert fa di questo sale, (squamette bianche di lucentezza serica alle quali l'acqua aderisce difficilmente).

Una determinazione della base fatta con una prova seccata a 100° diede i risultati seguenti.

Il sale cristallizza senz'acqua:

	la formola $(C_5H_5NO_2)_2Ba$ richiede
Ba 38,76	38,87

Il sale ammonico fu da noi ottenuto sciogliendo l'acido in un eccesso d'ammoniaca ed evaporando la soluzione nel vuoto in vicinanza dell'acido solforico. Forma dei piccoli prismetti di apparenza rombica che prendono all'aria un color grigiastro e sono solubilissimi nell'acqua.

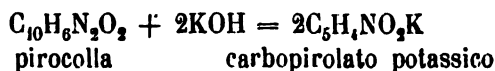
(1) Ann. d. Chem. und. Pharm. 116, 274.

Le analisi eseguite con prove seccate nel vuoto diedero i numeri seguenti :

	numeri trovati		la formola $C_5H_4(NH_4)O_2N$ richiede
C	46,90	—	46,87
H	6,32	—	6,24
N	—	22,02	21,87

Oltre all'acido carbopirolico non si formano altre sostanze per azione dell'idrossido di potassio sulla pirocolla. La reazione viene sensibilmente agevolata dalla presenza d'un poco di amalgama di sodio che aumenta anche il rendimento e la purezza dell'acido carbopirolico.

La reazione è espressa dalla seguente equazione :



che corrisponde pienamente al rendimento ottenuto d'acido carbopirolico.

#### *Azione dell'ammoniaca sulla pirocolla*

Dalla formazione d'acido carbopirolico per azione dell'idrossido di potassio sulla pirocolla ci parve molto probabile di poter trasformare la medesima in carbopirrolamide trattandola coll'ammoniaca. Difatti s'ottiene questa sostanza descritta per la prima volta da Schewanert (1) riscaldando la pirocolla in tubi chiusi a 100° con una soluzione alcoolica saturata a 0° di gas ammoniac.

Evaporando il contenuto dei tubi risulta una massa bianca che fatta cristallizzare dall'acqua forma delle scaglette incolore fondenti a 172° C che corrispondono pienamente alla descrizione di Schewanert del *carbopirrolamide*.

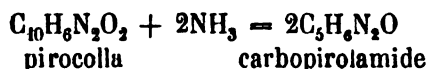
Le analisi diedero i seguenti risultati :

			la formola $C_5H_4N_2O$ richiede
C	54,24	—	54,54
H	5,34	—	5,45
N	—	24,15	24,45

(1) loco citato.



La formazione del carbopirolamide dalla pirocolla è espressa dall'equazione seguente :

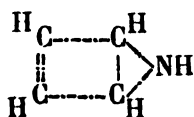


Distillando la pirocolla colla polvere di zinco si ottengono piccole quantità d'un liquido oleoso che ha tutte le qualità caratteristiche del pirolo.

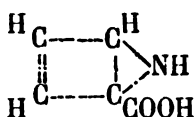
Il rendimento è però così cattivo da non permettere ricerche più esatte di quest'olio.

Il rendimento di pirocolla da noi ottenuto è di circa 5 gr. distillando un chilogramma di gelatina.

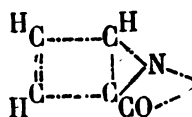
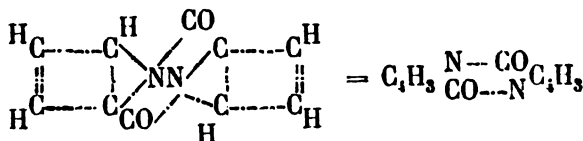
Dalle sperienze or descritte risulta con certezza essere la pirocolla un derivato pirolico o per meglio dire un derivato dell'acido carbopirolico. Se la pirocolla fosse espressa dalla formola  $\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}$  la si potrebbe riguardare come un anidride intramolecolare dell'acido carbopirolico, tenendo però conto dei risultati delle densità allo stato gassoso che richiedono la formola doppiata  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  è probabile che l'espressione della struttura chimica della pirocolla sia la seguente, prendendo per base la formola schematica che Baeyer ha proposto pel pirolo.



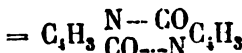
pirolo



acido carbopirolico

anidride carbopirolica  
intramolecolare?

pirocolla



È probabile che nell'acido carbopirolico di Schwanert il gruppo carbossile sia situato in vicinanza del gruppo imidico perchè seguendo

l'ipotesi del Bayer solamente in questo caso può effettuarsi la formazione d'un derivato anidro intramolecolare.

Abbiamo tentato d'ottenere artificialmente la pirocolla, che si può dunque considerare come un composto di due molecole d'anidride carbopirolica dall'acido carbopirolico trattando quest'ultimo con sostanze avide dell'acqua ma non si è formato che il cosidetto rosso di pirolo.

La frazione B venne trattata da prima con acido cloridrico diluito per estrarre le sostanze alcaline e poscia fatta distillare in una corrente di vapor acqueo. Agitando il distillato oleoso con una soluzione di potassa caustica abbiamo ottenuto una piccola quantità di fenol.

Il liquido liberato dal fenolo fu sottoposto alla distillazione frazionata mediante la quale ci riesci di separare 7 frazioni che passavano alle temperature seguenti: 130°, 140-150°, 160-170°, 180-190°, 200-210°, 220-230°, 250-265°.

Siccome tutte queste singole parti possedevano qualità simili a quelle del pirolo ci siamo serviti per purificarle del metodo da noi impiegato per estrarre il pirolo dal cosidetto olio animale (1).

Ogni frazione fu fatta bollire col potassio metallico ottenendo in tal guisa una combinazione potassica che lavata coll'etere anidro e poscia scomposta coll'acqua, si presta ottimamente per purificare i corpi di questa serie.

Operando in tal maniera ci è riuscito ad ottenere dalla prima frazione un liquido che bolliva a 127°, il quale risultò dall'analisi essere il *pirolo*.

	numeri trovati	$C_4H_5N$ richiede
C	71,59	71,64
H	7,75	7,46

La seconda frazione conteneva l'*omopirolo* ( $C_6H_7CH_3NH$ ) da noi scoperto nell'olio animale (2) che bolle a 145°,5

	numeri trovati	$C_6H_7CH_3NH$
C	73,80	74,07
H	8,80	8,64

(1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft Bd. XIII, pag. 71 (1880).

(2) Vedi la nostra memoria « Über die nicht basischen Pestandtheile de animalischen theers » Berl. Ber. XIII; pag. 77-79.

La terza il *dimetilpirolo* (l.c.)  $[C_4H_2(CH_3)_2NH]$  bollente a  $165^\circ$  da noi pure trovato nell'olio anzidetto

	numeri trovati	• $C_4H_2(CH_3)_2NH$
C	75,55	75,78
H	9,60	9,48

Nelle frazioni che passavano a temperature più elevate ( $166^\circ$ ,  $206-210^\circ$ ,  $225-230^\circ$  e  $255-260^\circ$ ) è molto difficile la purificazione e finora non ci è stato possibile di separare perfettamente mediante distillazione i singoli individui contenuti nelle medesime. Tutte queste sostanze si mostrano sensibilissime al contatto dell'aria colorandosi rapidamente e resinificandosi in parte. Tutte danno coll'acido cloridrico concentrato dei corpi resinosi simili al rosso di pirolo, colorano similmente a quest'ultimo in rosso un fuscello d'abete umettato con dell'acido cloridrico e formano, trattate con una soluzione di cloruro mercurico, un precipitato bianco solubile nell'acido cloridrico.

Dalle analisi e le determinazioni delle densità allo stato gassoso risultarono numeri che si avvicinano a quelli richiesti dalle formule:  $C_7H_{11}N$ ,  $C_8H_{13}N$ ,  $C_9H_{15}N$  e  $C_{10}H_{17}N$ , dimodochè sembra molto probabile che queste frazioni non siano che omologhi superiori del pirolo.

Per decidere la quistione è mestieri di procurarsi maggiori quantità di queste sostanze.

Il liquido acquoso C venne neutralizzato coll'acido cloridrico e, dopo aver allontanate le ultime tracce del pirolo, fatto svaporare.

S'ottenne una copiosa cristallizzazione che fu bollita coll'alcool per separare i composti organici dal cloruro d'ammonio che ne costituisce la parte maggiore.

I sali solubili nell'alcool vennero sottoposti alla cristallizzazione frazionata mediante la quale ci riuscì a separare due frazioni.

La prima conteneva la metilamina come lo dimostra l'analisi del cloroplatinato:

		$CH_5N + HCl + PtCl_2$
Pt	41,89	41,61

La seconda frazione conteneva il cloridrato di butilamina che

trasformato in cloroplatinato diede analizzandolo i seguenti numeri:

	$C_4H_{11}N + HCl + PtCl_2$	
Pt	35,53	35,35

Oltre alla gelatina abbiamo anche sottoposto alla distillazione secca dei corpi appartenenti alla serie dell'albumina come l'albumina stessa, la caseina e la fibrina vegetale ottenendo il pirolo ed i suoi omologhi ma sempre senza che si formassero neppur delle tracce di pirocolla. Quest'ultima sembra essere un prodotto di scomposizione caratteristico della gelatina.

### **Ricerche e considerazioni sulla natura chimica della picrotossina;**

**di E. PATERNO\* ed A. OGIALORO.**

In seguito alle nostre ricerche sulla picrotossina (1) le quali mettevano in dubbio la esattezza del lavoro di Barth sul medesimo argomento (2), questo chimico, insieme a Kretschy, ha ripreso lo studio di tale sostanza ed ha presentato nel gennaio dell'anno corrente alla I. R. Accademia delle Scienze di Vienna (3) un esteso lavoro sull'argomento. Riuscendo difficile a parer nostro, per coloro che sono estranei alla polemica, dalla lettura del lavoro di Barth e Kretschy, a farsi un concetto chiaro del contingente che ciascuno di noi ha portato per la conoscenza della picrotossina, così crediamo prima d'ogni altro necessario di premettere un rapido cenno dello stato delle cose prima che noi avessimo fatto della picrotossina oggetto di studio; in tal modo sarà a tutti facile di poter valutare l'importanza relativa delle nostre ricerche e di quelle del Barth.

Come è noto la picrotossina fu scoperta da Boullay nel 1812. Oppermann nel 1833 (4) ne fece per primo l'analisi e le assegnò la formola  $C_5H_6O_2$ . In seguito Pelletier e Cuerbe nel 1836 (5) da una analisi, che loro fornì:

Carbonio	60,91
Idrogeno	6,00

(1) Atti della R. Accademia dei Lincei Transunti t. I, p. 21 ed Atti vol. 3°, seduta del 6 aprile 1879. Gazz. chim. ital. t. VI, p. 531; t. VII, p. 193 e t. IX, p. 57.

(2) Sitzungsberichte d. K. Ak. d. Wiss.—B. XLVIII, p. 25-1863.

(3) Ib. B. LXXXI. p. 7-1880.

(4) Pogg. Annalen XXIII, 445 e Jahresb. XIII 225.

(5) Annales de Chimie et de Physique LIV, p. 181 e p. 196:

e che, calcolata in rapporto all' attuale peso atomico del carbonio, corrisponde a

Carbonio	59,62
Idrogeno	6,00

ne dedussero la formola  $C_{12}H_{14}O_5$  che comunemente viene attribuita al Barth. Risultati a presso a poco corrispondenti ottenne pure per la composizione della picrotossina il Regnault nel 1839 (1).

Oltre ai cennati chimici molti altri fecero della picrotossina argomento del loro studio, ma solo per quella parte che concerne le sue reazioni qualitative ed i varj suoi caratteri, nessuno essendosi più oltre occupato della composizione o d'indagare la sua intima natura chimica, sino al 1863, epoca in cui vennero pubblicate le accennate ricerche del Barth (2).

In questo importante lavoro il Barth avendo ripetuto l'analisi della picrotossina ha trovato per il *Carbonio* dei numeri variabili dal 58,79 al 60,25 e per l' *Idrogeno* dal 5,55 al 6,28, donde, attribuendo le differenze alla presenza di un poco di acido menispermico di Boullay, contenente assai meno carbonio, e supponendo quindi più esatti i numeri più alti, credette di confermare la formola  $C_{12}H_{14}O_5$ , che richiede:

Carbonio	60,50
Idrogeno	5,88

Il Barth non si limita però a questo. Egli appoggia inoltre la superiore formola sulla esistenza di due derivati cristallizzati, uno *bibromurato*  $C_{12}H_{13}Br_2O_5$  cioè, ed un *nitrato*  $C_{12}H_{13}(NO_2)O_5$ .

Questo era lo stato delle conoscenze sulla picrotossina quando noi nel 1876 (3) abbiamo cominciato ad occuparcene. Relativamente alla composizione della picrotossina, avendo ottenuto nella sua analisi dei numeri variabili per il *Carbonio* dal 59,07 al 59,49 e per l'*Idrogeno* da 5,44 a 5,64, abbiamo creduto poterla rappresentare con la formola  $C_9H_{10}O_4$  per la quale si calcola:

Carbonio	59,34
Idrogeno	5,49

(1) Annales t. LXVIII, p. 157.

(2) Sitzungsberichte d. K.K. Akademie zu Wien, t. XLVIII, p. 25.

(3) Gazzetta Chimica, t. VI, p. 531, ed in seguito, t. VII, p. 193 e t. IX, p. 57.

In quanto agli altri risultati, del nostro lavoro possono riassumersi così :

1) Trattando la picrotossina in soluzione nell'etere con una corrente di acido cloridrico si depone una sostanza fusibile ad alta temperatura che abbiamo chiamato *picrotosside* e che abbiamo rappresentato con la formola  $C_{15}H_{10}O_6$ , e resta in soluzione un composto fusibile a  $246-248^\circ$ , detto da noi *idrato di picrotosside*  $C_{15}H_{16}O_7$ .

2) L'*idrato di picrotosside*  $C_{15}H_{16}O_7$  si forma pure ed in maggior copia saturando con acido cloridrico una soluzione alcoolica di picrotossina.

3) L'*idrato di picrotosside* per l'azione del cloruro di acetile si trasforma parzialmente in *picrotosside* e fornisce in parte un derivato acetilico; dà pure un derivato benzoilico.

4) La picrotossina, in sospensione dell'etere, per l'azione del bromo si trasforma in idrato di picrotosside ed in un composto bromurato  $C_{15}H_{45}BrO_6$  della composizione del *picrotosside monobromurato*.

Come si vede, a tutti i derivati della picrotossina noi siamo stati condotti ad attribuire delle formole contenenti  $C_{15}$ , mentre alla picrotossina avevamo in principio assegnato una formola con  $C_9$ ; evidentemente non ci sfuggì la incoerenza ed anzi nella nostra seconda nota (1) abbiamo detto « La costituzione di questi composti, « le relazioni che li legano alla picrotossina ed il modo come prendono origine da essa, ci sono fin'ora completamente sconosciuti, « e le formole grezze alle quali la loro composizione conduce non « presentano alcun rapporto semplice con la formola  $C_9H_{10}O_4$ , che « siamo stati precedentemente condotti ad ammettere per la picrotossina » ed in altra occasione (2) abbiamo soggiunto: « alle formole attribuite, sia alla picrotossina, sia ai derivati nelle varie occasioni descritti, non annettiamo altro valore nè altro significato che quello di rappresentare, sino ad un certo punto, la loro composizione elementare. »

Si vede quindi che se nelle nostre pubblicazioni non abbiamo cambiato la formola della picrotossina è stato non perchè la crediamo menomamente possibile dopo lo studio dei suoi derivati, ma perchè, come abbiamo in più occasioni accennato, aspettavamo da ulteriori ricerche gli elementi per stabilire una formola definitiva non fondata sulla sola composizione centesimale.

(1) Gazz. Ch. VII, p. 195.

(2) Id. t. IX; p. 63.

Ed anzi aggiungeremo che fino dalla età del 1879, cioè assai prima della pubblicazione del lavoro di Barth, uno di noi, in una lettera al Prof. Cannizzaro, comunicandogli i risultati di talune esperienze sulla picrotossina, gli annunciava come da esse risultasse per la picrotossina una formola con 30 at. di carbonio, formola che tutt'ora manteniamo, anche dietro il lavoro di Barth e Kretschy e che, secondo noi, non solo spiega le relazioni fra picrotossina, picrotosside ed idrato di picrotosside, ma interpreta i nuovi risultati di Barth e Kretschy e dà la ragione di talune discrepanze che sembrano apparire tra i risultati nostri e quelli di questi chimici.

Ma ritornando un poco indietro, si scorge dal sunto che abbiamo fatto delle nostre ricerche sulla picrotossina, come i risultati da noi ottenuti si trovino essenzialmente in contraddizione con quelli contenuti nella memoria di Barth, essendo impossibile mettere in relazione il picrotosside ed il suo derivato bromurato e l'idrato di picrotosside con la dibromopicrotossina e la nitropicrotossina di Barth. Evidentemente da una parte o dall'altra vi doveva essere un errore, e noi crediamo di poter affermare che le nuove ricerche di Barth e Kretschy per questo riguardo diano perfettamente ragione a noi, se non altro perchè non un cenno vi è fatto che tenda a confermare la esistenza della bibromopicrotossina o della formola della nitropicrotossina. Nel paziente e lungo lavoro di Barth e Kretschy, del quale intraprendiamo ora lo esame, questi chimici, lasciando completamente da parte e quasi dimenticando il lavoro precedente del Barth, al quale noi avevamo portato così grande strappo, si circoscrivono allo esame della composizione elementare della picrotossina che essi credono non sia una sostanza unica, ma il miscuglio di tre sostanze diverse, di composizione molto vicina, che si separano assai difficilmente e che hanno chiamato coi nomi di picrotossina, picrotina ed anamirtina.

La sostanza per la quale Barth e Kretschy hanno conservato il nome di *picrotossina* costituisce, secondo questi chimici, il 32 % della picrotossina grezza, contiene circa 61,5 % di carbonio e corrisponde alla formola  $C_{15}H_{16}O_6$ , da noi attribuita al picrotosside; però ne differisce notevolmente per i caratteri di solubilità e pel punto di fusione situato a  $201^\circ$ , (p. 23 e seguenti) mentre il nostro picrotosside non si fonde ancora a  $310^\circ$ ; si trasforma però facilmente in picrotosside il quale ne sarebbe quindi un polimero. La nuova picrotossina cristallizza con una molecola di acqua che perde facilmente; in certe condizioni forse anche con  $\frac{1}{4}$   $H_2O$  soltanto (p. 28)

La *picrotina* che sarebbe il costituente principale della vecchia

picrotossina, ne forma il 66 %, contiene circa il 57,5 % di carbonio, corrisponde secondo Barth e Kretschy alla formola  $C_{25}H_{30}O_{12}$ , si fonde a 250-251° e si confonde per tutti i suoi caratteri col nostro idrato di picrotosside, salvo delle differenze che esamineremo in seguito.

Anche la picrolina si depone con acqua di cristallizzazione che sembra però in quantità variabile (p. 34).

Finalmente l'*anamirtina* costituisce appena il 2 % della picrotossina grezza, contiene soltanto 56 % di carbonio, ed è fra tutte la sostanza più solubile nell'acqua. In quanto ad essa ci affrettiamo però a dichiarare che non entreremo in discussione alcuna, perchè, come abbiamo detto nelle nostre pubblicazioni precedenti, noi abbiamo in tutte le nostre ricerche adoperato della picrotossina comprata da Kahlbaum di Berlino e già purificata per parecchie cristallizzazioni; quindi, posto anche che sotto questo riguardo le esperienze di Barth e Kretschy siano esattissime, è evidente che nel nostro prodotto non poteva più contenersi l'*anamirtina*. Del resto e ad ogni buon fine osserveremo che noi non abbiamo mancato di purificare ed analizzare la picrotossina ogni volta che ne abbiamo ritirato della nuova, ed anzi una volta ci è riuscito di separare una sostanza diversa fusibile a 71° che abbiamo riconosciuto per acido stearico. Osserveremo pure a questo proposito che noi nelle cristallizzazioni della picrotossina, abbiamo trovato che le ultime porzioni depostesi dalle acque madri contenevano sempre delle sostanze inorganiche, quindi potrebbe attribuirsi alla presenza di queste la minor proporzione di carbonio ch'esse contengono; tanto più che delle analisi pubblicate nella prima memoria di Barth nessuna arriva a questo limite minimo pel Carbonio, ed allora è accennato che i prodotti erano privi di cenere, mentre su di ciò nessun cenno è fatto nell'odierno lavoro di Barth e Kretschy.

Comparando ora i risultati delle nostre esperienze con quelli ultimi di Barth e Kretschy si vede chiaramente che la discrepanza principale è quella relativa alla supposizione da essi fatta che l'idrato di picrotossina (picrotina) sia un principio immediato della picrotossina grezza mentre noi lo abbiamo descritto come un prodotto di trasformazione. Discordiamo pure nella formola nell'idrato di picrotosside; ma del nostro lavoro resta intatto tutto quanto si riferisce al picrotosside, al suo derivato bromurato ed in generale ai metodi di produzione dei vari composti da noi descritti. Mettiamo un certo interesse a che ciò sia messo in chiaro, perchè a noi è sembrato che il lavoro di Barth e Kretschy sia presentato in modo



da far scemare ancora il piccolo il piccolo merito delle nostre ricerche.

Poste le cose nei loro giusti termini passeremo ora ad esporre le esperienze e le considerazioni che ci fanno giudicare poco attendibili i risultati di Barth e Kretschy e ci fanno invece supporre che la picrotossina non sia essenzialmente un miscuglio, e che tanto meno poi la picrotina (nostro idrato di picrotosside) vi sia contenuta già bella e formata nella proporzione del 66 %. Esamineremo in seguito la formola di tale sostanza e mostreremo che conviene conservare quella  $C_{45}H_{48}O_7$  da noi proposta, non avendo nessuna ragione di essere quella  $C_{25}H_{30}O_{12}$  suggerita da Barth e Kretschy.

Ma prima di far ciò ci sia permesso di accennare brevemente al metodo seguito da Barth e Kretschy per separare i loro pretesi costituenti della picrotossina, cioè la nuova picrotossina  $C_{45}H_{48}O_6$  e la picrotina  $C_{25}H_{30}O_{12}$ , non tenendo noi conto alcuno, per le ragioni esposte, di ciò che si riferisce alle porzioni ricavate dalle ultime acque madri, contenenti l'anamirtina.

Cominceremo dal rilevare che cristallizzando dall'acqua la picrotossina, tranne che le ultime porzioni contenenti il cennato 2 % di anamirtina e nelle quali debbono evidentemente accumularsi tutte le impurezze, tutte le altre possiedono la stessa apparenza, lo stesso punto di fusione, attorno a  $200^\circ$ , ed a presso a poco la stessa composizione. Infatti le analisi di Barth e Kretschy diedero loro :

Carbonio	60,04	59,88	59,96	60,28	59,93	59,90
Idrogeno	5,58	5,58	5,56	5,62	5,65	5,48
—	60,13	59,64	60,19	60,10	59,44	„
—	5,30	5,64	5,59	5,30	5,54	„

e noi abbiamo concordemente ottenuto :

Carbonio	59,38	59,07	59,28	59,45	59,15
Idrogeno	5,44	5,49	5,58	5,64	5,47

ossia in media :

Carbonio	59,74
Idrogeno	5,53

risultati ai quali si può riferire la formola  $C_{37}H_{34}O_{13}$  che è quella

che come abbiamo in principio accennato noi ammettiamo già da un pezzo, e la quale richiede :

Carbonio	59,80
Idrogeno	5,64

In ogni modo si è dalle porzioni le cui analisi abbiamo or ora trascritto che il Barth e Kretschy per cristallizzazioni dalla benzina e successivamente dall'acqua riescono a separare le due sostanze cennate. Ora è bene osservare sin da principio che un miscuglio contenente 32 p. del composto  $C_{45}H_{16}O_6$  ( $C=61,64$ ;  $H=5,48$ ) e 66 p. di quello  $C_{25}H_{30}O_{12}$  ( $C=57,47$ ;  $H=5,74$ ) dovrebbe contenere il 58,83 % di carbonio, cioè in media circa l'uno per % meno di quanto le analisi concordi nostre e di Barth e Kretschy mostrano che contiene. Ma a questo fatto, che sarebbe decisivo, non possiamo attribuire l'importanza che pur dovrebbe avere, perchè non possiamo prestar troppo fede e dobbiamo considerare come una semplice approssimazione il rapporto trovato da Barth e Kretschy per i loro pretesi costituenti della picrotossina.

Ma altre considerazioni portano alla medesima conseguenza. Per conseguire la più volte cennata separazione dei due principali costituenti della picrotossina greggia, Barth e Kretschy sciolgono nella benzina a caldo le cennate porzioni ottenute per frazionamento dall'acqua e che all'analisi mostrarono a presso a poco la medesima composizione, e poi esaminano separatamente le porzioni che cristallizzano pel raffreddamento della benzina e quelle che si ottengono distillando la benzina da cui le prime si depongono.

Le porzioni rimaste disciolte nella benzina e ricapitate per distillazione di essa, che gli autori indicano con A, sono le più ricche in carbonio; diedero loro all'analisi i seguenti risultati :

Carbonio	60,63	61,57	60,27	59,56	61,89
Idrogeno	5,44	5,48	5,55	5,68	5,53
	60,29	61,27	60,82	58,99	58,51
	5,71	5,55	5,40	5,65	5,69

Le porzioni invece depositatesi pel raffreddamento della benzina

che gli autori indicano con  $\Sigma$  contengono tutte proporzionalmente meno carbonio e diedero all'analisi :

Carbonio	57,40	58,74	57,88	57,58	57,95	59,49
Idrogeno	5,72	5,34	6,01	5,97	5,71	5,65
	58,54	57,61	57,01	57,44	56,12	
	5,73	5,73	5,77	5,82	6,04	

Dalle porzioni  $\Lambda$  gli autori per nuove cristallizzazioni dalla benzina e dall'acqua bollente isolano il composto  $C_{45}H_{16}O_6 + H_2O$  o  $C_{30}H_{32}O_{12} + 2H_2O$  pel quale conservano il nome di picrotossina, e che sembra possa esistere sotto una modificazione contenente meno acqua di cristallizzazione ( $2C_{30}H_{32}O_{12} \cdot H_2O$ ) ed il quale può trasformarsi nel nostro picrotosside  $C_{45}H_{16}O_6$ . Però quello che è rimarchevole nell'esame di queste porzioni  $\Lambda$  si è l'osservazione del fatto che la loro composizione varia notevolmente per la cristallizzazione e che la composizione media delle frazioni non corrisponde a quella delle porzioni da cui derivano. È poi notevolissimo il fatto che cristallizzando dall'acqua il residuo delle ultime acque madri di tutte le varie porzioni indicate con  $\Lambda$  (p. 28) gli autori hanno ottenuto due frazioni  $f_1$  ed  $f_2$  che all'analisi diedero :

Carbonio	59,89	59,84
Idrogeno	5,77	5,66

cioè risultati concordanti con quelli forniti dalla picrotossina grezza cristallizzata dall'acqua; e che conducono alla formola  $C_{30}H_{34}O_{13}$  che noi ammettiamo.

Ora non si può negare che questa costanza nella composizione di un preteso miscuglio debba colpire, essendo assai strano che dopo tante cristallizzazioni i due costituenti rimangano sempre nel medesimo rapporto. Sorge quindi spontanea la supposizione che il preteso miscuglio sia un vero e definito composto poco stabile, che la ebollizione con la benzina scinde nei due composti più volte cennati. Un criterio, forse importante, per fare prevalere l'una o l'altra delle ipotesi si avrebbe potuto avere se Barth e Kretschy si fossero dati la pena di registrare i punti di fusione di tutte le varie porzioni da loro analizzate, perchè allora si sarebbe forse potuto meglio giudicare se avveniva una semplice separazione o una decomposizione, essendochè come abbiamo cennato mentre la picrotossina vecchia e le

nuova si fondono a circa  $200^{\circ}$ , la picrotina (idrato di picrotosside) che pure forma il 66 % di quel miscuglio si fonde a  $250^{\circ}$ .

In quanto alle porzioni  $\Sigma$  gli autori hanno insieme riunito da un lato, quelle contenenti attorno al 58,5 % di carbonio, e dall'altro quelle contenenti circa il 57,5. Dal primo miscuglio per cristallizzazioni frazionate hanno separato ancora della picrotossina nuova, ed una sostanza contenente presso a poco il 58 per % di carbonio, che dicono di non aver potuto studiare per mancanza di tempo e di materiale e della quale hanno trascurato anche di determinare il punto di fusione. In quanto alla riunione delle frazioni contenenti il 57,5 % di carbonio esse costituiscono essenzialmente la picrotina di Barth e Kretschy da loro rappresentata con la formola  $C_{25}H_{30}O_{12}$ , e che in tutti i suoi caratteri presenta la più grande simiglianza con l'idrato di picrotosside da noi descritto già sin dal 1877. Fermiamoci un poco su questo punto. L'identità della picrotina di Barth e Kretschy col nostro idrato di picrotosside oltre che dai caratteri generali risulta dal punto di fusione, da essi trovato,  $250-251^{\circ}$  e da noi a  $248-250^{\circ}$ .

Ammessa la identità delle due sostanze, del resto non posta in dubbio nemmeno da Barth e Kretschy, diremo le ragioni per le quali crediamo che debba preferirsi la nostra formola. Esse sono parecchie fra le quali due principalissime; la prima che la nostra formola è confermata dalla esistenza dei derivati acetilico e benzoilico che non potrebbero interpretarsi con una formola con  $C_{25}$ ; la seconda che, come risulta dalle nostre precedenti esperienze, l'idrato di picrotosside disidratandosi si trasforma in picrotosside. Ora questa sostanza è un polimero della nuova picrotossina di Barth e Kretschy, per la quale questi chimici in conformità alle nostre vedute ammettono la formola  $C_{45}H_{46}O_6$ , e dovendo in conseguenza del fatto superiormente cennato ammettere un rapporto semplice fra questa formola e l'altra dell'idrato di picrotosside o picrotina, l'una o l'altra delle due formole  $C_{15}H_{16}O_6$  e  $C_{25}H_{30}O_{12}$  deve essere errata; col nostro modo di vedere sparisce tale anomalia ed ecco quindi la necessità di preferire per la picrotina la nostra formola. Noi siamo anzi sicuri che se Barth e Kretschy avessero meglio considerato i cennati fatti sarebbero venuti al nostro medesimo risultato. Del resto nemmeno le analisi elementari danno appoggio alla formola  $C_{25}H_{30}O_{12}$ , perchè bisogna riconoscere che nel numero grande delle loro analisi, senza una ingiustificabile predilezione, Barth e Kretschy non avrebbero avuto ragione di scegliere quelle meno numerose che diedero loro circa il 57,5 di carbonio, quanto ri-

chiede la formola  $C_{25}H_{30}O_{12}$ , invece delle seguenti altre che togliamo dal loro stesso lavoro :

Carbonio	57,83	57,58	57,95	57,61	57,84	58,04 (1)
Idrogeno	6,01	5,97	5,71	5,73	5,52	5,81

e che si accordano con la formola  $C_{15}H_{18}O_7$  da noi ammessa, la quale richiede:

Carbonio	58,06
Idrogeno	5,81

Alle analisi precedenti di Barth e Kretschy possiamo aggiungere le seguenti altre da noi fatte :

Carbonio	57,83	57,92	57,92	57,81	58,25	58,09	58,05	57,59
Idrogeno	5,83	5,90	5,95	5,71	5,89	5,86	5,89	5,80

e sarà facile dedurne che anche per questo riguardo tutte le probabilità sono per la nostra formola. Nè si dica che il nostro prodotto era impuro, come il Barth e Kretschy gratuitamente suppongono, perchè un simile sospetto non è da nulla giustificato. La osservazione di Barth e Kretschy (p. 36) che noi abbiamo descritto l'idrato di picrotosside una volta come insolubile nell'etere, l'altra volta come solubile, riposa sopra un equivoco il quale ha origine dell'aver noi detto che l'idrato di picrotosside, che si forma per l'azione del bromo sulla picrotossina in *sospensione nell'etere bollente*, resta indisciolto mentre che nel caso in cui si fa agire l'acido cloridrico gassoso sulla *soluzione eterea* di picrotossina l'idrato di picrotosside resta sciolto in questo solvente. Ora le espressioni di *soluzione* e di *sospensione* usate nei due casi spiegano abbastanza l'equivoco e non crediamo perciò di essere caduti in contraddizione alcuna.

In quanto poi all'altra osservazione relativa alla velenosità o meno dell'idrato di picrotosside, osserveremo che se uno di noi ha trovato che l'idrato di picrotosside conserva ancora una certa azione tossica sui pesci, mentre che il Dr. v. Fleischl ha trovato che la

(1) Queste analisi sono segnate nella memoria di Barth e Kretschy coi numeri 22, 23, 26, 32, 59, 65.

picrotina è innocua verso le rane ed i conigli, non crediamo siano questi fatti comparabili fra loro e tanto meno crediamo che su di essi si possano fondare dei giudizi simili a quello di Barth e Kretschy. Ogialoro non ha studiato l'azione dell'idrato di picrotosside sulle rane e sui conigli, ed il Dr. v. Fleischl non ha sperimentato la picrotina sui pesci nelle condizioni indicate dall'Ogialoro! Del resto le due osservazioni potranno benissimo essere di accordo, essendochè avendo la picrotossina un'azione speciale ed elettiva sui pesci, non è improbabile che i suoi derivati meno velenosi conservino su di questi animali una certa azione, mentre poi sono innocui verso altri.

In tutto quanto precede ci siamo ingegnati di provare come il lavoro di Barth e Kretschy non resista ad un attento esame critico, e come da esso le nostre esperienze piuttosto che una scossa ricevono una conferma.

Acceneremo ora alcune altre esperienze che confermano il nostro modo di vedere, che cioè le due sostanze in cui Barth e Kretschy scindono la picrotossina non preesistono isolate nel prodotto primitivo ma si formano durante le operazioni d'isolamento. E prima di tutto cominceremo dal dichiarare che anche noi abbiamo trattato la picrotossina, già cristallizzata dall'acqua, parecchie volte con benzina bollente separando e qualche volta analizzando le varie frazioni ottenute. Siamo così riusciti ad ottenere una sostanza fusibile verso  $200^{\circ}$  e contenente attorno al 61 % di carbonio e quindi identica alla picrotossina (nuova) di Barth e Kretschy, ed inoltre alcuni cristalli d'idrato di picrotosside facilmente riconoscibile al punto di fusione ed agli altri caratteri. Però ci siamo sempre più convinti che le due sostanze non erano mischiate, se non altro, perchè come osservano Barth e Kretschy la picrotina (idrato di picrotosside) è insolubile o quasi nella benzina, mentre la nuova picrotossina vi si scioglie discretamente; non si spiega quindi come nel prodotto primitivo la separazione avvenga così difficilmente che i prodotti ottenuti dagli ultimi residui contengano il miscuglio nelle stesse primitive proporzioni (v. sopra), mentre poi nelle porzioni contenenti il 58,5 % di carbonio (p. 29) che evidentemente contenevano il vero miscuglio delle due sostanze, la separazione si fa facilmente e trattando con benzina resta indisciolta della picrotina (idrato di picrotosside) pura, le cui analisi sono contenute nella tabella H a p. 81 della memoria di Barth e Kretschy. In ogni modo ecco le nostre esperienze cui abbiamo più volte accennato.

1. In una delle precedenti nostre memorie (Gazz. chim. t. IX, p. 57)

abbiamo accennato che agitando con etere una soluzione contenente dell'idrato di picrotosside, l'idrato di picrotosside viene trasportato da questo solvente; abbiamo da ciò inferito che, probabilmente, nel caso in cui l'idrato di picrotosside (picrotina) sia realmente bello e formato nella picrotossina grezza, agitando con etere le soluzioni acquose di essa, saremmo riusciti facilmente ad isolarlo ed ottenerlo puro.

Furono presi gr. 25 di picrotossina, come al solito proveniente dalla fabbrica di Kahlbaum, e furono lasciati in una boccia a tappo smerigliato per due giorni in presenza di 2 litri di acqua, agitando di tempo in tempo; poscia si separò per filtrazione la parte indisciolta; la soluzione si agitò per tre volte con etere, ed il residuo degli estratti eterici fu cristallizzato dall'acqua bollente; si ebbero così dei cristalli *a*; le acque madri di essi si conservarono.

La porzione di picrotossina rimasta indisciolta nel primo trattamento con acqua, si lasciò per altri due giorni in presenza di nuova acqua (2 litri) ed operando come precedentemente si ottennero altri cristalli dallo estratto eterico, che indichiamo con *b*. La medesima operazione fu ripetuta per altre due volte e si ebbero così le porzioni cristallizzate *c* e *d*.

Dopo questi quattro trattamenti, dei gr. 25 di picrotossina, non rimase che una piccola porzione, che cristallizzata dall'alcool indichiamo con *e*.

Le acque madri delle frazioni *a*, *b*, *c*, *d* si riunirono e fornirono per lo svaporamento altre due porzioni *f*, *g*.

Finalmente i quattro litri di acqua dei primi due trattamenti, già estratti con etere, si svaporarono a bagno maria ed il residuo cristallizzato dall'acqua fornì due porzioni *m* ed *n*. Similmente dalle acque degli altri due trattamenti, già agitate con etere, si ottenne una porzione *o*.

Ora tutte queste frazioni oltre a possedere la medesima apparenza, si fondevano tutte verso i 200°. Non ci fu quindi possibile in questo modo di separare dalla picrotossina grezza la più piccola quantità d'idrato di picrotosside, che tanto facilmente si distingue al suo punto di fusione elevato.

Chechè possa dirsi questo fatto ci sembra assai eloquente.

II. Il comportamento della picrotossina con la soluzione d'idrato potassico è a parer nostro un'altro argomento in favore della supposizione che la picrotossina non sia un miscuglio, e che l'idrato di picrotosside sia un prodotto della sua trasformazione, perchè come vedremo questo prende origine in tale azione soltanto in con-

dizioni determinate, mentre in altri casi la picrotossina resta inalterata.

Se si prendono infatti gr. 20 di picrotossina con gr. 500 di acqua, nella quale resta per la maggior parte indisciolta, e quindi vi si aggiunge, per piccole porzioni ed agitando continuamente, una soluzione di gr. 10 d'idrato potassico in gr. 250 di acqua, la picrotossina si va mano mano sciogliendo per l'aggiunta della potassa e si ottiene infine una soluzione limpida appena colorata in giallognolo. Col riposo la soluzione va sempre più colorandosi in giallo, e se dopo un paio di ore si tratta con acido cloridrico sino a reazione fortemente acida, essa immediatamente s'intorbida e dopo poco tempo lascia deporre dei cristalli bellissimi che raccolti sopra un filtro, lavati e disseccati si fondono attorno a  $247^{\circ}$ , decomponendosi; un prodotto simile si ottiene agitando con etere la soluzione filtrata e cristallizzando il residuo dall'acqua bollente. La sostanza così ottenuta è dell'idrato di picrotosside. All'analisi infatti le due cennate porzioni hanno fornito:

Carbonio	58,05	57,59
Idrogeno	5,89	5,80

numeri che corrispondono a quelli richiesti dalla formola  $C_{45}H_{48}O_7$ .

Ricristallizzando dall'acqua le due porzioni precedenti, ed abbandonando alla evaporazione spontanea le acque madri abbiamo ottenuto dei grossi cristalli ben definiti, trasparenti ed incolori che esposti all'aria diventano bianchi ed opachi, che abbiamo riconosciuto per idrato di picrotosside cristallizzato con acqua.

Oltre all'idrato di picrotosside nella descritta esperienza non siamo riusciti ad ottenere che una piccola quantità di una materia gialla, resinosa.

La quantità d'idrato di picrotosside che si ottiene con questo processo corrisponde ad un terzo circa della picrotossina impiegata, ma una certa porzione resta disciolta nell'acqua ed un poco se ne perde nella purificazione. Il miglior metodo per separarlo dalla resina consiste nel trattare il prodotto con la benzina, che trasporta la prima e lascia indissolto l'idrato di picrotosside, il quale si cristallizza poi dall'acqua bollente.

I medesimi risultati ora descritti abbiamo ottenuto ripetendo la esperienza più volte e nelle medesime condizioni. Se però invece di lasciare la soluzione potassica per un paio d'ore in riposo, prima di precipitarla con acido cloridrico, si tratta subito con questo allora le cose vanno diversamente.



Abbiamo posto gr. 100 di picrotossina in sospensione ad un litro di acqua, e vi abbiamo aggiunto, come precedentemente, per piccole porzioni, circa due terzi di una soluzione di gr. 50 di idrato potassico in un litro di acqua; la picrotossina si sciolse quasi interamente; abbiamo filtrato rapidamente la soluzione, ed abbiamo constatato che la parte rimasta sul filtro lavata e cristallizzata dall'etere si fondeva a 195-200°; alla soluzione alcalina si aggiunse subito appena filtrata dell'acido idroclorico sino a *reazione neutra*; si depose immediatamente una sostanza cristallizzata bianca (*a*) che fu raccolta sopra un filtro; dalla soluzione filtrata, per aggiunta di nuovo acido cloridrico, si precipitò un'altra porzione di prodotto (*b*); similmente dal liquido filtrato da questo secondo precipitato, per aggiunta di un eccesso di acido cloridrico, si ottenne un terzo deposito (*c*). La soluzione separata da (*c*) che non precipitava più con acido cloridrico fu agitata con etere ed il residuo lasciato per lo svaporamento di questo, cristallizzato dall'acqua, si fondeva a 195-200°.

Le porzioni *a*, *b*, *c* furono cristallizzate dall'acqua calda e la *b* frazionata in tre parti. Per tutte queste porzioni fu trovato il punto di fusione a 195-200°. Soltanto dalle ultime acque madri di tali prodotti si ottenne una piccola quantità di sostanza fusibile verso 240°.

In questo caso adunque la soluzione potassica non reagì sulla picrotossina, evidentemente perchè si acidificò troppo presto, e tanto la porzione di sostanza rimasta indisciolta, quanto i prodotti ottenuti nella successive precipitazioni, e quello estratto con etere, presentarono i caratteri della picrotossina primitiva. L'importanza di questo risultato non può sfuggire a nessuno, perchè riesce per lo meno assai difficile di poterlo spiegare ammettendo che la picrotossina sia veramente, come vogliono Barth e Kretschy, il miscuglio di due sostanze diverse.

Intanto il metodo che veniamo di descrivere si può aggiungere a quelli che abbiamo già annunziato per la preparazione dell'idrato di picrotosside, ed è anzi il più rapido e conveniente.

### Conclusioni

---

Dalla discussione attenta del lavoro di Barth e Kretschy, dai risultati da noi ottenuti e principalmente dal comportamento della picrotossina con l'idrato potassico e di quello della sua soluzione

acquosa per l'agitamento con l'etere, mal si deduce che la picrotossina sia la mescolanza di due sostanze diverse e che l'idrato di picrotosside costituisca più del 60 % di tale miscuglio. Risulta invece, come assai probabile, che la picrotossina sia un composto definito, ma poco stabile il quale si scinde con la più grande facilità in due diversi composti, cioè in idrato di picrotosside  $C_{15}H_{18}O_7$  e nel composto  $C_{15}H_{16}O_6$  pel quale Barth e Kretschy hanno conservato il nome di picrotossina.

Evidentemente però dietro questi risultati, col nome di *picrotossina* deve continuare ad indicarsi la sostanza che si estrae dalla coccola del levante, ed è perciò che indicheremo la picrotossina nuova di Barth e Kretschy col nome di *picrotossinina*. In quanto al composto  $C_{15}H_{18}O_7$  da noi chiamato idrato di picrotosside non incontriamo difficoltà a mutarne il nome con quello di *picrotina* proposto da Barth e Kretschy.

La formola  $C_{30}H_{34}O_{13}$ , alla quale conduce la composizione elementare della picrotossina, si accorda non solo col modo di vedere da noi più volte esposto, ma rende facile la interpretazione di tutte le trasformazioni sin ora osservate per questa sostanza, le quali, come risulta dai fatti esposti si riducono alla formazione di picrotossinina  $C_{15}H_{16}O_6$  e di picrotina  $C_{15}H_{18}O_7$ , o in quella dei derivati di queste due sostanze. Scomposizione che può rappresentarsi con la equazione;



Non crediamo che sia necessario d'insistere su questo riguardo per quello che concerne l'azione della benzina, dell'acido cloridrico, del bromo. Ci fermeremo invece sull'azione della potassa e su quella dell'anidride acetica e dell'acetato sodico. Nell'azione della potassa, come abbiamo visto in un primo stadio la picrotossina si scioglie inalterata, in seguito si scinde nei suoi costituenti; ora se in questo caso non si riesce ad ottenere la picrotossinina (nuova picrotossina di Barth) nè il suo polimero (nostro picrotosside) si è perchè, come ci siamo accertati, la soluzione potassica resinifica la picrotossinina.

In quanto ai prodotti che si formano dalla picrotossina per lo scaldamento con acetato sodico ed anidride acetica, quello da noi precedentemente rappresentato con la formola  $C_{19}H_{20}O_8$  deve considerarsi come derivato dalla picrotossinina, mentre l'altro composto

fusibile a 227° sarebbe con molta probabilità un corrispondente derivato della picrotina. Infatti esso ci ha fornito all'analisi:

Carbonio	58,53	58,34	58,36
Idrogeno	5,75	5,74	5,76

e la formola  $C_{49}H_{22}O_9$  richiede:

Carbonio	57,87
Idrogeno	5,58

Ma su questo argomento speriamo ritornare fra non guari.

Riepilogando adunque noi ammettiamo per la picrotossina ed i suoi derivati le formole seguenti.

1° *Picrotossina*  $C_{30}H_{31}O_{13}$ , fusibile verso 200° con decomposizione.

2° *Picrotina*  $C_{23}H_{18}O_7$ , fusibile verso 250°.

3° *Picrotossinina*  $C_{43}H_{16}O_6$ , fusibile a 201°.

4° *Acetilpicrotina*  $C_{13}H_{17}O_7 \cdot C_2H_3O$ , fusibile a 202°.

5° *Benzoilpicrotina*  $C_{13}H_{17}O_7 \cdot C_7H_5O$ , fusibile a 230°.

6° *Anidride picrotin-acetica*  $C_{19}H_{23}O_9 = C_{15}H_{18}O_8 == CH---CO_2---C_2H_3O$ , fusibile a 227° (1).

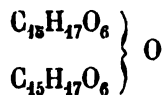
7° *Picrotosside*  $n(C_{18}H_{16}O_6)$ , fusibile sopra 310°.

8° *Monobromopicrotossinina*  $C_{43}H_{15}BrO_6$ , fusibile con decomposizione a 240-250°.

9° *Anidride picrotossinin-acetica*  $C_{49}H_{20}O_8 = C_{43}H_{16}O_5 == CH---CO_2---C_2H_3O$  fusibile verso 245°.

10° *Bibromoderivato* della precedente  $C_{49}H_{20}Br_2O_8$ , fusibile a 180°.

Aggiungeremo finalmente che nella picrotossina la cui formola sviluppata può scriversi:



(1) Quando abbiamo descritto questo composto abbiamo accennato ai dubbi che avevamo sulla sua costituzione, e se ora lo consideriamo come un'anidride non è già perchè abbiamo raccolto nuovi fatti, ma solo perchè questa ne sembra la ipotesi più semplice.

non è necessario di ammettere che i due radicali  $C_{15}H_{17}O_6$ , che danno origine l'uno alla picrotina e derivati, l'altro alla picrotossinina e derivati, siano fra di loro diversi. Sappiamo infatti che tanto la picrotina (idrato di picrotosside) quanto la picrotossinina possono dar luogo alla formazione di un medesimo composto, che è il picrotosside. Potrebbe quindi essere, ed è questo il caso più probabile, che i gruppi costituenti la picrotossina siano di natura tale da dar luogo facilmente a trasformazioni isomeriche. Gli stupendi risultati ottenuti sotto questo riguardo, nello studio della santonina, dal Prof. Cannizzaro sono un esempio che può benissimo chiarire il nostro concetto.

Non ci nascondiamo che non ostante la base solida che hanno tutte le precedenti considerazioni, noi avremmo desiderato di poterle corredare di un maggior numero di fatti, principalmente per ciò che concerne la distinzione della picrotossina e della picrotossinina. Ed è anzi per questo che, non ostante che i fatti che veniamo di esporre siano stati da noi osservati molto tempo addietro e comunicate privatamente al prof. Cannizzaro, abbiamo tanto ritardato a pubblicarli. Era nostra intenzione di far cosa più completa; ma varie circostanze che non è il luogo di esporre avendoci reso impossibile di condurre ad effetto il desiderio nostro, abbiamo creduto di non frapporre più indugio a render noto il già fatto, nella speranza di potere fra non guari completare l'argomento.

Laboratorio di Chimica della R. Università di Palermo, 1880.

---

**Replica alla risposta  
del Prof. Zinno intorno alla sintesi del glucosio**

**di L. VALENTE.**

---

Il sig. Zinno ha pubblicato (1) una non breve risposta alla critica che io feci in questo giornale (2) sulla sua pretesa sintesi del glucosio.

L'autore non solo insiste nello affermare di aver trasformato gr. 100 di glicerina in gr. 108 di glucosio dotato anche di potere rotatorio sulla luce polarizzata, ma altresì afferma una nuova me-

(1) Rassegna medica, anno II. Fasc. 2.

(2) Gazz. Chim. Vol. X p. 540.

ravigliosa scoperta, cioè che il protossido di manganese in soluzione deve avere potere rotatorio.

Trascrivo fedelmente il periodo nel quale è contenuta la sullodata preziosa scoperta, della quale il Prof. Zinno pare non abbia valutata l'alta importanza.

*« Il sig. Valente dice di avere ripetuta la mia esperienza ed assicura che non abbia ottenuto dalla glicerina il glucosio, tanto vero che non ebbe ad osservare potere rotatorio. E pure anche quando nel liquido glicerico veramente non vi fosse stato glucosio, avrebbe dovuto certamente osservarvi il potere rotatorio per quello stesso che dice il Liebermann (1) da lui citato, cioè per la presenza del protossido di manganese ».*

Dopo ciò, di fronte ad un chimico che fa le due sorprendenti scoperte; vale a dire formazione diretta ed immediata di una sostanza dotata di potere rotatorio da una inattiva, e quella del potere rotatorio di un sale minerale disciolto, confinando l'annuncio di tali lavori in un oscuro giornale di medicina; io non mi sento il coraggio di ripetere che le mie esperienze e quelle del Liebermann dimostrano del tutto false le asserzioni dello Zinno.

Lascio che i Chimici a cui questo giornale è diretto giudichino.  
Roma, Istituto Chimico, 1880.

**Sulla sintesi delle aldeidi aromatiche per mezzo  
del cloruro di cromile;**

**di E. PATERNO' ed A. SCICCHILONE.**

Nel 1876 A. Etard (2) studiando l'azione del cloruro di cromile su taluni composti organici annunciava che per l'azione di questo reattivo sul cimene, sciolto nel solfuro di carbonio, era riuscito ad ottenere un composto  $C_{10}H_{14}$ ,  $2CrO_2Cl_2$ , il quale per la scomposizione con acqua forniva un olio capace di combinarsi al bisolfito sodico; dal composto col solfito otteneva poi, decomponendolo col carbonato sodico, una sostanza fusibile a  $80^\circ$ , coi caratteri esterni della canfora, e della composizione  $C_{10}H_{12}O \cdot H_2O$  che considera come idrato d'aldeide isocuminica.

(1) Lo Zinno non ha capito nulla di ciò che dice il Liebermann.

(2) Comptes Rendus, t. 87, p. 989.

Avendo uno di noi, in una serie di ricerche fatte in gran parte insieme al prof. P. Spica, dimostrato che nel cimene esiste il propile, mentre nei composti cuminici è contenuto l'isopropile, abbiamo creduto importante di preparare il composto di Etard, che secondo tutte le probabilità non doveva essere altra cosa che l'aldeide propilbenzoica corrispondente all'acido propilbenzoico, isomero del cuminico, scoperto da Paternò e Spica.

Avevamo appena iniziato queste esperienze senza essere però riusciti ad ottenere, pur variando le condizioni, il composto solido di Etard, quando questi nel marzo del 1880 (1) ritornando sulle precedenti sue ricerche ed operando in condizioni forse un poco diverse di prima, annunciava che l'aldeide che prende origine nell'ossidazione del cimene col cloruro di cromile, era nient'altro che l'aldeide cuminica ordinaria identica a quella contenuta nell'essenza di cumino; ed anzi soggiungeva che da 150 gr. di cimene aveva ottenuto ben 140 gr. di tale aldeide pura.

Da queste e da altre poche esperienze il signor Etard si è creduto autorizzato e dedurre la legge che:

« Il cloruro di cromile attacca il  $\text{CH}_3$  in rapporto al radicale fenile e, per l'azione ulteriore dell'acqua, lo trasforma nel gruppo  $\text{COH}$  caratteristico delle aldeidi ».

Ma ciò non è tutto. Nel numero del 1° gennaio corrente della *Revue scientifique* in una rivista assai lusinghiera di questi lavori del signor Etard è detto che la loro importanza principale è riposta in ciò che essi indicano un nuovo processo per preparare le aldeidi.

Abbiamo insistito su di ciò per la ragione che i risultati da noi ottenuti mostrano non solo che non è esatto che per l'azione del cloruro di cromile sul cimene si formi l'aldeide isocuminica o la cuminica che sia, ma perchè il prodotto che prende origine e che forma col bisolfito sodico il composto cristallizzato anzichè un'aldeide è molto probabilmente un chetone.

Senza entrare nei dettagli delle varie esperienze da noi fatte osserveremo prima di tutto:

a) che la quantità di olio da noi ottenuta, decomponendo con acqua il composto del cimene con cloruro di cromile ed estraendolo con etere o pure distillando in una corrente di vapore, non è stata mai nella proporzione indicata dall'Etard, ma assai minore;

b) che esso non solo non bolle come afferma Etard a  $223^\circ$  ma che prima di passare per la combinazione col bisolfito, bolle in limiti assai estesi di temperatura, cioè da  $180$  a  $230^\circ$ ;

(1) C. R. t. 90, 534.

c) che una parte sola dell'olio si combina al bisolfito e quello rigenerato da questo composto, ben purificato, bolle a 208-211°.

In quanto poi alla natura del prodotto che forma col bisolfito sodico il composto cristallizzato, noi abbiamo osservato che esso non si altera menomamente per l'esposizione all'aria anche dopo lungo tempo, e che ossidato per la ebollizione con acido nitrico diluito fornisce in gran copia dell'acido toluico, il quale abbiamo riconosciuto al punto di fusione, alla composizione elementare ed a tutti i suoi caratteri. — Se tale composto ha dunque la composizione asserita da Etard e corrisponde alla formola  $C_{40}H_{12}O$  è d'uopo ammettere ch'esso sia non già un'aldeide, ma un chetone, della costituzione



o più probabilmente



Non assumiamo però su questo riguardo alcuna responsabilità giacchè noi non abbiamo fatto l'analisi elementare del prodotto ottenuto, e ci riferiamo soltanto ai risultati di Etard; quello che però risulta ad evidenza dalle nostre esperienze si è che l'Etard è caduto in un equivoco grossolano, se non vuole ammettersi che l'azione del cloruro di cromile rappresenti il Proteo della chimica, e che dia luogo ora alla formazione dell'aldeide isocumica, ora di quella cuminica, ora del prodotto da noi ottenuto che non è nè l'una nè l'altra perchè si trasforma in acido toluico. — Noi non abbiamo voluto spingere più oltre le nostre esperienze per risolvere nè questo nè altri dubbi, perchè essendo riuscito a vuoto il nostro desiderio di ottenere l'aldeide propilbenzoica, non abbiamo creduto conveniente di invadere il campo delle altrui ricerche, tanto più che crediamo che la reazione del cloruro di cromile può dar luogo a risultati assai importanti. A noi basta per ora aver provato che le cose non vanno con quella semplicità che l'Etard, con poca ponderazione e con osservazioni molto incomplete e superficiali, ha creduto di stabilire.

Palermo, gennaio 1881.

---





**Mezzo per studiare la diffusione del solfuro  
di carbonio nel terreno :**

**per il Dr. FRANCESCO KOENIG.**

---

Fra tutti i mezzi insetticidi proposti per distruggere le vigne fillosserate, o per guarirle, uno solo è applicato sopra vasta scala nella pratica, cioè il solfuro di carbonio, sia in forma libera, sia in forma combinata, cioè allo stato di solfocarbonati.

Questi ultimi, essendo solubili in acqua, si spandono nel terreno per mezzo dell'acqua; e decomponendosi man mano, formano una continua sorgente di solfuro di carbonio. Il solfuro libero invece viene versato, o meglio iniettato nel terreno, ed i suoi vapori si spandono per mezzo della diffusione, ed a causa del loro alto peso specifico penetrano anche negli strati profondi. Questa diffusione da cui dipende il successo della operazione succede con rapidità differente, ed in modo diverso nei differenti terreni. Il tempo più o meno lungo durante il quale un terreno ritiene i vapori, dipende assai dalla sua natura. È naturale che questo fatto esercita grandissima influenza sul successo dell'operazione. In un terreno leggero, poroso, sabbioso, la diffusione succederà molto rapidamente, ma cotesto terreno non ritiene i vapori con tanta energia come un terreno compatto, pesante, nel quale la diffusione succede più lentamente. In un terreno umido, bagnato la diffusione può restare localizzata. È dunque della massima importanza il trovare un mezzo sollecito e pratico per istudiare sotto questi aspetti ogni terreno, che debba essere trattato con solfuro di carbonio.

Marion e Gastine in Francia si approfittano per la ricerca suddetta della reazione nota del solfuro di carbonio, di essere assorbito da una soluzione alcolica di potassa, formando dello xantogenato potassico, il quale dà con solfato di rame il precipitato giallo caratteristico di xantogenato di rame. La reazione è sensibile ed esatta, ed il Dr. Macagno descrive un metodo per dosare la quan-

tà del solfuro per mezzo di titolazione, ma l'esecuzione della ricerca richiede un tempo un pò lungo ; ed in questo caso ci vuole piuttosto un metodo sollecito e facile, una reazione diretta che permetta nello stesso tempo di stimare presso a poco la quantità del solfuro, perchè una esatta determinazione quantitativa in questo caso è soltanto di valore relativo, tanto più che lavorando secondo il metodo di Marion e Gastine devono essere presi in esame alcuni litri d'aria, e perciò non si è mai sicuri cavandone un volume così grosso, di avere soltanto l'aria del terreno , e precisamente l'aria di quel punto o di quella zona che si vuol esaminare.

Servendosi invece di un'altra reazione molto più sensibile e più diretta che quella collo xantato di potassa, riesce facilissimo di trovare prontamente in un punto qualunque del terreno anche piccole tracce di solfuro di carbonio, in modo da poter eseguire queste ricerche nella campagna senza molti apparati.

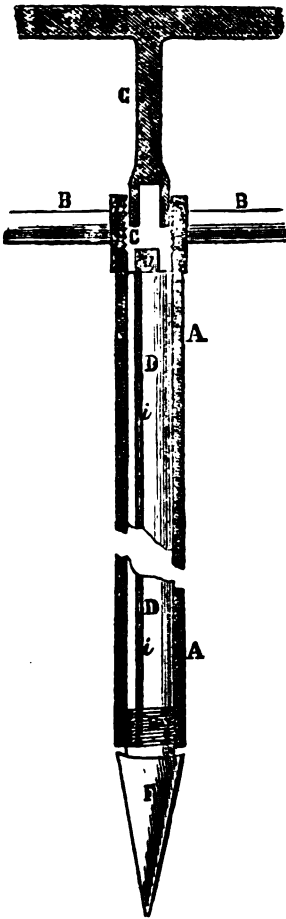
La *trietilfosfina*  $P(C_2H_5)_3$  forma col solfuro di carbonio una combinazione a molecole eguali , che cristallizza in bellissimi aghi rossi. Questa reazione nasce istantaneamente, se i due corpi s' incontrano sia in istato liquido o vaporoso , e si può valersene per trovare tracce di solfuro di carbonio nei gas ed in ogni liquido che non reagisce sulla trietilfosfina.

Per adoperare la trietilfosfina allo scopo suddetto, bisogna guardare il suo alto prezzo, e prendere per una ricerca solamente una piccola quantità; ed a causa della sua grande ossidabilità non si deve mettere in contatto che con quel piccolo volume di aria che si vuol esaminare. Nell'apparato ch'io propongo si soddisfa completamente a queste due condizioni. Ecco la descrizione del metodo e degli apparati.

Un tubo di ferro della lunghezza di un metro o più e del diametro esterno di circa 20 millimetri (A fig. I) porta alla estremità superiore due manichi di ferro B. Nella parete interna, in alto e in basso sono incise due madreviti, come lo mostra la fig. I. In questo tubo si trova un palo di ferro o meglio di acciaio D del diametro di circa 14 millimetri, il quale combacia quasi perfettamente colla parete interna del tubo A, senza che però presenti troppa resistenza a girarvi dentro. Questo palo ha alla sua estremità inferiore una vite E e la punta conica di acciaio F. La vite è movibile nella madrevite incisa nella parete interna della parte inferiore del tubo A. L'estremità superiore del palo D è tagliata in quadrato , in modo da poter girare il palo colla chiave G, acciò che si alzi o abbassi la vite E, e si possa aprire o chiudere la parte inferiore del tubo A, vitando o svitando la vite E.

Questo apparato quando è chiuso in basso s'introduce nella terra per mezzo di due manichi B fino alla profondità cui si desidera far la ricerca, ed a questo scopo serve una scala suddivisa in centimetri, incisa sulla parete esteriore del tubo A.

Fig. I.



In terreni molto duri, e se si vuol andare a grande profondità conviene incidere una vite nella punta conica posta nell'estremità inferiore del tubo A.

Introdotta nella terra, si svita il palo D colla chiave G in modo che il palo penetri un pò più profondamente nella terra, e si apra la vite E permettendo così all'aria di penetrarvi e di poter essere aspirata dalla parte superiore del tubo A.

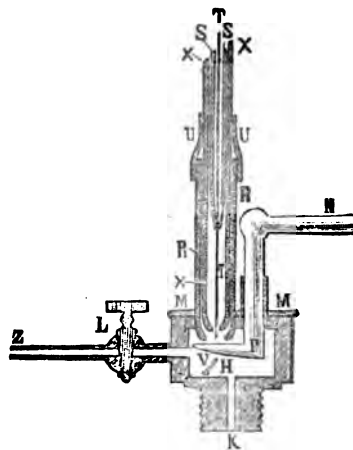
A questo scopo si trova incavato nella vite E uno stretto canaletto i, il quale si prolunga fino all'estremità superiore del palo, questo canaletto è destinato a lasciar passare l'aria pel caso che il palo chiudesse ermeticamente, il che non è assolutamente necessario.

Dopo aver tolta la chiave si ferma sulla estremità superiore del tubo A l'apparato rappresentato dalla figura II, e ciò mediante la vite K (Fig. II) la quale entra con precisione nella mardrevite del tubo A.

L'apparato è di ottone e serve di camera raccoglitrice dell'aria da aspirarsi dal terreno e da esaminarsi.

Mettendo la punta Z del robinetto in comunicazione con un pal-

Fig II..



luncino di caoutchouc, o meglio con un apparato aspiratore a mercurio descritto in seguito, si aspira l'aria del terreno e se ne riempie lo spazio interno dell'apparato Fig. II.

Siccome lo spazio tra il palo d'acciaio D ed il tubo di ferro A è strettissimo, siccome anche le dimensioni dello spazio interno dell'apparato (Fig. II) sono possibilmente piccole, non occorre aspirare che un piccolo volume d'aria circa 20 cent. cubi, per riempire tutta la camera coll'aria del terreno, e farne l'assaggio; dunque si può essere sicuri, di non prendere in esame che quell'aria che si trova nella zona strettissima attorno la vite E fig. I.

Il diametro dello spazio interno cilindrico H è di 23 millimetri, la sua altezza di 12 millimetri; il volume d'aria nell'interno è dunque eguale a circa 5 cent. cubi.

Il coperchio di questo apparato fig. II è fissato con una vite, e nel medesimo si trova stagnato un tubo R di ottone la parte inferiore del quale è più stretta del diametro.

In un altro tubo stagnato sul coperchio, è smerigliata una stanghetta di ottone NP, curvata due volte a gomito, al di fuori e nell'interno dell'apparato. La parte orizzontale nell'interno è un po' appiattita ed appuntata in P, e si muove davanti la imboccatura del tubo R, agendovi a modo d'una forbice, se si gira la parte esteriore in N.

La reazione della trietilfosfina coi vapori del solfuro di carbonio riesce benissimo nell'interno di tubi capillari preparati tirando un comune tubo di vetro alla lampada fino a grossezza capillare. Questi tubi devono avere una forma un po' conica; la grossezza si può scegliere *ad libitum*; i tubi più fini permettono una economia più grande di trietilfosfina, mentre la reazione nel loro interno è meno visibile ad occhio nudo. La lunghezza dev'essere di trenta a quarantacinque cent.

Prima di eseguire le esperienze in campagna, si prepara a casa il numero necessario di tubi capillari colla trietilfosfina. Questa sostanza si può adoperare in soluzione eterea, ma io la preferisco in istato puro, perchè la reazione riesce più sensibile. La trietilfosfina si conserva in tubi di vetro della capacità di un grammo; questi tubi sono a becco lungo e chiuso alla lampada.

Per preparare il tubo capillare se ne immerge la punta più sottile nella trietilfosfina. Si fa assorbire una quantità minima (1 a 2 milligrammi) di questa sostanza, poi s'inchina il tubo in modo che la trietilfosfina si ritira dalla punta alla distanza di 10 a 20 millimetri, quindi si chiude questa punta colla lampada; si chiude nello

stesso modo la punta superiore, più larga del tubo, e così lo si è preparato per l'uso.

Questi tubetti si conservano in un tubo comune di vetro; non occorre preparare i tubi capillari per le esperienze, immediatamente prima di adoperarli; io trovai, che l'ossidazione della trietilfosfina negli spazi capillari, sotto l'influenza dell'aria contenutavi, succede assai lentamente, di modo che si conservano durante un mese e più.

Per adoperare un tale tubetto, si rompe alla parte superiore e lo si introduce nel tubo di vetro S, il quale ha la lunghezza di 35 a 40 centimetri, e la cui estremità inferiore è appuntata (Fig. II). Si fa sporgere da questa punta il pezzo inferiore del tubo capillare T e si salda la congiunzione tra la punta del tubo S ed il tubo capillare con una soluzione calda di gelatina in acqua e glicerina; questa mescolanza forma raffreddandosi una massa solida elastica, che salda completamente i due tubi, e permette che fatta l'operazione si possa togliere con facilità il tubetto usato e sostituirgliene un altro. (È inutile aggiungere che invece di adoperare la mescolanza si possa chiudere la congiunzione tra i tubi anche con tubetto sottilissimo di caoutchouc)

Così preparato s'introduce questo tubo S in un tubo più largo di vetro X, lungo 10 centimetri, in modo che dalla estremità inferiore non appuntata, ma a foro sottile di questo tubo X sporga soltanto la punta del tubo capillare. Un tubo di caoutchouc, non disegnato nella fig. II adattato all'estremità superiore del tubo X e la parte vicina del tubo S deve chiudere bene affinché tra i due tubi non possa entrare dell'aria.

Disposti in questo modo i due tubi s'introducono nel tubo di ottone R in modo che il tubo X tocchi il fondo del R e lasci sporgere l'estremità del tubo capillare. Anche questa congiunzione si chiude con un tubo di caoutchouc U, come si vede nella fig. II.

Dopo avere aspirato l'aria del terreno, e riempitone lo spazio interno in H, si chiude il rubinetto L, e si mette l'aspiratore in comunicazione della estremità superiore del tubo S, quindi si rompe la punta V girando in N.

L'aria con o senza il solfuro di carbonio, entra nella punta inferiore del tubo capillare rotto e così si può osservare benissimo la reazione colla trietilfosfina dal principio fino alla fine. La gocciola di trietilfosfina si alza nel tubo capillare bagnandone le pareti, e combinandosi nella caratteristica forma di cristalli rossi col solfuro di carbonio se esso si trova nell'aria racchiusa nel terreno.

Questa reazione è sensibilissima, e se l'aria esaminata contiene una quantità considerevole di solfuro di carbonio, si coprono le pareti interne con una crosta cristallina rossa; in diluzioni più forti si vedono ad occhio nudo dei punti rossi disseminati per la parete interna del tubo; questi punti rappresentano aggruppamenti di cristalli della combinazione rossa.

Adoperando il microscopio coll'apparato di polarizzazione, questi cristalli posti fra i primi Nichol incrociati, brillano di bellissimi colori, fra i quali predomina un azzurro violaceo; in questo modo si riesce a scoprire i cristalli più tenui che anche coll'uso del microscopio ordinario non si sarebbero avvertiti.

Un grammo di solfuro di carbonio diffuso in un metro cubo d'aria, cioè un ambiente che contenga circa un due millesimi di vapori di solfuro (in volume) dà ancora una reazione visibile all'occhio nudo, e coll'apparato di polarizzazione si giunge a scoprire il solfuro in diluzione molto più forti.

Se la quantità di solfuro di carbonio diffusa nell'aria è piccolissima, i primi 10 centimetri del tubo capillare ed anche più non portano traccia di cristalli, l'altezza alla quale si comincia a scorgere la cristallizzazione dipende dalla diluzione dei vapori di solfuro, dalla intensità con cui agisce l'aspiratore e dalla larghezza del tubo.

La causa di questo fenomeno si deve cercare da una parte nella grande ossidabilità della trietilfosfina, a causa della quale nella parte inferiore del tubo la trietilfosfina si consuma sotto l'influenza dell'ossigeno dell'aria aspirata; dall'altra parte si deve cercare la causa nel fatto che per la combinazione di due corpi e per la condensazione del prodotto risultante occorre un certo tempo, specialmente quando uno di essi è molto allungato.

La quantità d'aria che bisogna aspirare attraverso i tubi, è piccolissima, poichè per le diluzioni più forti bastano 20 cc., ed in questo modo si è certi di non aspirare che l'aria la quale si trova nella zona di terreno ove si è fermata l'estremità inferiore del tubo A. Per concentrazioni più forti bastano pochi centimetri cubi di aria aspirata.

Come apparato aspiratore può servire un piccolo pallone di caoutchouc che si schiaccia prima di metterlo in comunicazione colla punta Z. Un altro aspiratore che presenta il vantaggio di aspirare a volontà un volume esatto di aria, p. e. 10 cc. ci viene fornito

dalla piccola pompa aspirante a mercurio della quale diamo qui la figura e la descrizione (Fig. 2<sup>a</sup>).

Fig. 2<sup>a</sup>



L'aspiratore consiste in un robusto tubo di vetro della lunghezza di 30 centimetri e del diametro interno di 15 millimetri. Il tubo è suddiviso in tre parti; la parte mediana è limitata dai turaccioli c c. i quali sono attraversati da un piccolo tubo di vetro d destinato a mettere in comunicazione le altre due camere in cui è diviso l'apparecchio. Alle due estremità l'aspiratore è chiuso coi turaccioli forati b b nei quali passano i tubi di vetro h terminati all'estremità esterna dai rubinetti a, questi tubi di vetro terminano nella parte che sta rinchiusa nella camera, in estremità appuntate e curve come si vede nella figura in g ed i. I rubinetti non sono assolutamente necessari, ma rendono le operazioni un pò più comode.

Nella camera inferiore o superiore dell'apparato si trova del mercurio in quantità volumetrica corrispondente al volume d'aria che si vuol aspirare dalla terra.

Per adoperare l'apparato lo si dispone in posizione verticale avendo cura di volgerla in modo che la camera ove è raccolto il mercurio stia sopra le altre. Aprendo i due rubinetti il mercurio dalla camera superiore cade attraverso il tubo d nella camera inferiore raccogliendosi in f; l'aria del recipiente inferiore entra per la piccola apertura i del tubo h ed esce pel rubinetto inferiore; mentre contemporaneamente un eguale volume di aria viene aspirato dal rubinetto a ed entra nella camera superiore per la punta g gorgogliando attraverso il mercurio.

Capovolgendo l'apparato si può produrre un'altra aspirazione e così di seguito finchè occorre, ma si deve badare che il rubinetto aspiratore è sempre quello esposto in alto. In questo modo mettendo successivamente in comunicazione i due rubinetti dell'aspiratore colla punta Z, oppure mettendo fra i due apparati un rubinetto a tre vie, si può aspirare parecchie volte lo stesso volume d'aria dalla terra.

L'aspiratore ora descritto permette ancora di regolare la velocità della corrente d'aria nel tubo capillare, il che si ottiene tenendo l'apparato più o meno inclinato.

Le lunghe descrizioni che fummo costretti di dare, possono far supporre molto complicata l'esecuzione della ricerca di cui ora ci occupiamo, ma dopo averla eseguita una volta l'operatore si persuade che la parte più difficile dell'esecuzione è spesso volte l'introduzione del palo di ferro nel terreno.

Noi possiamo anzi stabilire con una certa approssimazione la quantità dei vapori di solfuro contenuto nel terreno. Se i tubi adoperati sono presso a poco delle stesse dimensioni, se la corrente d'aria ha la stessa velocità, e se il volume d'aria aspirata è sempre lo stesso, è facile giudicare della quantità di solfuro di carbonio sparso in vapori nel terreno dall'intensità della reazione e dall'altezza ove nei tubi cominciano a formarsi i cristalli rossi.

Per avere un criterio sulle intensità delle reazioni in soluzioni più o meno diluite di solfuro di carbonio nell'aria, abbiamo preparato in matracci di vetro varii ambienti nei quali la quantità di solfuro era esattamente misurata nel modo che ora verremo esponendo.

Dei piccoli tubi capillari lunghi circa 5 centimetri, e di diametro eguale per tutta la loro lunghezza furono posti sotto il microscopio e se ne misurò il diametro interno. Facendo entrare per capillarità una gocchetta di solfuro di carbonio e misurando l'altezza che la colonna liquida occupa nel tubo, si può calcolare benissimo la quantità di solfuro. Un tale metodo dà risultati più esatti che le pesate, trattandosi di un liquido tanto volatile e di quantità piccolissime.

I tubetti contenenti il solfuro s'introducono nei matracci dei quali si conosce la capacità, ed agitando un poco, il solfuro si volatilizza e si spande equamente per tutto l'ambiente chiuso. I matracci sono turati con un sughero bucato che porta una bocchetta di vetro; quando il solfuro è volatilizzato si toglie la bacchetta di vetro e per il foro vi si introduce il tubetto capillare contenente la trietilfosfina. Una piccola aspirazione basta per produrre la reazione caratteristica dei cristalli rossi, i quali sono più o meno abbondanti secondo è maggiore o minore la quantità di solfuro evaporato nei matracci.

Il calcolo che in questi casi si deve istituire è molto semplice. Supponendo che  $d$  rappresenti in millimetri il diametro interno del tubo capillare con cui si misura il solfuro di carbonio;  $l$  l'altezza in millimetri della colonna liquida nel tubo capillare;  $p$  il peso specifico del liquido da misurare (in questo caso solfuro di carbonio), allora la quantità presa è eguale a

$$\frac{d^2 \pi l p}{4} \text{ milligrammi}$$



e se  $v$  rappresenta il volume del matraccio in centimetri cubi;  $D$  la densità del vapore del liquido in confronto coll'idrogeno, allora si calcola il per cento di vapore in volume contenuto nell'aria, secondo la formola

$$\frac{25 d^2 \pi l p}{0,0895 D v}$$

0,0895 è il peso in milligrammi di un centimetro cubo d'idrogeno.

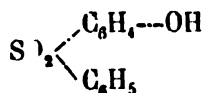
Tutte le operazioni descritte di questo nuovo metodo di ricerca del solfuro di carbonio sono molto semplici, in modo che una ricerca non richiede più di cinque minuti di tempo se i tubi capillari sono preparati nel laboratorio; e perciò questo metodo è abbastanza sollecito per la pratica, quando disgraziatamente si è costretti di applicare il solfuro di carbonio; e noi potremo così studiare se l'insuccesso in molti casi sia da attribuirsi alla scarsa diffusibilità di questo insetticida nella terra o ad altre cagioni.

Stazione Enologica di Asti, novembre 1880.

#### **Degli eteri fenilici e di alcuni loro derivati (1)**

**CESARE SCHIAPARELLI.**

L'intento con cui io intraprendeva la presente ricerca era la sintesi della ossisolfobenzide



la quale sarebbe la prima, per quanto io mi sappia, delle solfobenzidi monosostituite.

La via, seguendo la quale disegnava giungere a questo scopo, era la reazione del cloruro dell'acido fenilsolforoso  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_2\text{---Cl}$  sul fenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---OH}$  in presenza di zinco.

È noto che lo zinco in polvere facilita assai lo svolgimento di acido cloridrico, come provava Zincke, il quale pel primo impiegava, lo zinco, in un tentativo di preparazione del dibenzoile (2). Chrùschthoff (3) applicava la reazione di Zincke alla preparazione dei

(1) Estratto da una tesi di laurea presentata alla facoltà di Scienze fisico chimiche nel giugno 1880.

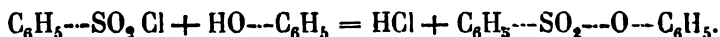
(2) Jahresbericht. 1871 p. 600.

(3) Jahresbericht. 1876.

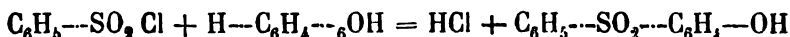
solfoni aromatici, facendo agire i cloruri dei solfoacidi aromatici sugli idrocarburi aromatici; ma non studiava la reazione coi fenoli.

Egli è appunto questo studio dell'azione dei cloruri dei solfoacidi aromatici sui fenoli, in presenza di zinco, che è l'oggetto di questa mia prima ricerca.

Il cloruro dell'acido fenilsolforoso  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_2\text{---Cl}$  agendo sul fenol non dà origine che alla reazione.



Ma la presenza dello zinco può cambiare il senso della reazione



come avviene allorchando si fa agire il cloruro di benzile sul fenol in presenza di zinco (Paternò), ottenendosi in tal caso il fenol benzilato.

Pertanto a 90 gr. di fenol puro e anidro, fu aggiunta la quantità molecolarmente corrispondente di cloruro  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_2\text{---Cl}$ , in un pallone che si scaldò a bagno maria (60-70°) con una piccola quantità di zinco in polvere fina. Tosto comincia la reazione, si svolgono abbondanti vapori di acido cloridrico, il liquido si colora in bruno, ed entra come in ebollizione. Man mano che lo sviluppo di acido cloridrico si va indebolendo, si aggiunge cautamente lo zinco, e si scalda a bagno di glicerina fino a 150°. Allorchè una nuova aggiunta di zinco non provoca più nessuno svolgimento di acido cloridrico, la reazione si può considerare come compiuta. La massa semifluida allora si scioglie nell'alcole caldo, si filtra per separarlo dallo zinco, e dopo raffreddamento si tratta con acqua. Precipitasi così un olio bruno, denso, che si agita ripetutamente con acqua per eliminare completamente il cloruro di zinco, poi con acqua leggermente alcalina per sciogliere il fenol rimasto inattaccato. È notevole il fenomeno a cui dà origine una soluzione anche allungata di potassa, in queste condizioni. L'olio insolubile può rimanere così parecchio tempo senza dar segni di cristallizzazione; bastano poche gocce di una soluzione di potassa, perchè tutto si trasformi in una massa compatta di cristalli, i quali, lavati con alcole freddo, e messi fra carta bibula, perdettero quel pò di sostanza oleosa che l'impreguava, e poterono così essere purificati dall'alcole.

La soluzione alcoolica concentrata può rimanere lungo tempo, senza deporre dei cristalli. Essa però si trova come in uno stato

di equilibrio molecolare instabile. Infatti basta talora una lieve agitazione, perchè immediatamente avvenga la cristallizzazione. La sostanza ben dissecata fu sottomessa all'analisi.

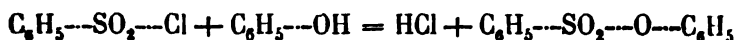
La combustione fu fatta nel cromato di piombo.

La determinazione dello zolfo fu fatta col metodo di Kolbe.

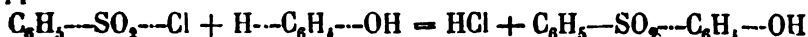
Gr. 0,1647 di sostanza diedero gr. 0,3710 di  $\text{CO}_2$ , e gr. 0,0673 di  $\text{H}_2\text{O}$ . Gr. 0,5093 di sostanza diedero gr. 0,5073 di  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .  
da cui si ha:

calcolato per $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SO}_3$ %		trovato
C	61,53	61,43
H	4,2	4,5
S	13,67	13,63
O	20,6	,
<hr/> 100,00		

La reazione dunque era avvenuta, o in modo che



oppure



ottenendosi in ambi i casi un composto della formola  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SO}_3$  a cui conducono le analisi.

Sperimentavo allora l'azione del cloruro di benzoile, e quella della potassa alcoolica, che avrebbero tolto ogni dubbio sulla sua costituzione.

L'ottenere un derivato benzoilico avrebbe potuto significare esservi un H ossidrilico; quindi essere avvenuta la seconda reazione.

Il cloruro di benzoile non ebbe alcuna azione. Invece la potassa alcoolica diede risultato positivo.

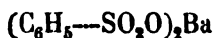
10 grammi di prodotto ben puro, furono trattati con un eccesso di potassa alcoolica, e fatta bollire a ricadere la soluzione per alcune ore. Dopo il raffreddamento si fece passare attraverso alla soluzione una corrente di  $\text{CO}_2$ ; si precipitò così il carbonato potassico insolubile nell'alcool, si filtrò; il filtrato alcoolico evaporato a secco a bagno maria, e poi trattato il residuo con etere. La soluzione eterea evaporata lasciò una sostanza oleosa, con forte odore fenico, che fu riconosciuto per fenol alle sue reazioni caratteristiche. La porzione insolubile nell'etere, costituito dai sali alcalini, fu sciolto in poca acqua, che acidulata con acido solforico, fu agitata con etere. La so-

luzione eterea fu evaporata; il residuo, a forte reazione acida, trattato con carbonato baritico, dopo essere stato sciolto nell'acqua, si filtrò, si concentrò. Col raffreddamento si depougono dei cristalli di un sale di bario, che furono disseccati ed analizzati.

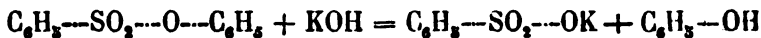
Gr. 0,202 di sostanza diedero gr. 0,103 di  $\text{SO}_4\text{Ba}$  ossia in 100 parti

Ba calcolato per	trovato
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_2\text{---O})_2\text{Ba}$	
30,4	29,95.

Avevo dunque ottenuto il fenilsolfito di Bario



La potassa pertanto aveva agito dando fenato potassico e fenilsolfito potassico; ed il prodotto che si studiava era il fenilsolfito di fenile e diffatti:



Siccome questo etere fenilico non fu ancora preparato ne descrivo le proprietà.

Esso cristallizza in laminette di aspetto setaceo, incolore con leggiero odore aromatico; è discretamente solubile nell'alcole e nell'etere, è insolubile nell'acqua, fonde a  $35^\circ$ . Alla pressione ordinaria bolle ad alta temperatura, con decomposizione, svolgendo acido solforoso e distillando un liquido che non fu ancora studiato.

Resta così stabilito che in presenza di zinco in polvere la reazione del cloruro dell'acido fenilsolforoso  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_2\text{---Cl}$  sul fenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---OH}$ , avviene in modo che si forma il fenilsolfito di fenile, che quindi lo zinco facilita puramente lo svolgimento dell'acido cloridrico, senza influire sul senso della reazione (1).

Però la preparazione di questo etere fenilico coll'aggiunta dello zinco presenta molti vantaggi sulle preparazioni dall'azione diretta

(1) Onde togliere ogni dubbio preparavo il fenilsolfito di fenile facendo reagire il cloruro fenilsolforoso  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_2\text{---Cl}$  sul fenolo direttamente. Ottennevo così una sostanza, che depurata con varie cristallizzazioni dell'alcool, si presentava con caratteri fisici e chimici identici a quelli del fenilsolfito di fenile ottenuto coll'aggiunta di zinco.

del cloruro  $C_6H_5-SO_2-Cl$  sul fenol. Anzitutto dà quasi la quantità teorica di prodotto; poi la reazione si fa quasi completamente alla temperatura del bagno maria ( $30-80^\circ$ ) e in tempo relativamente breve, evitandosi così una lunga ebollizione a ricedere che è necessaria, quando non si adopera lo zinco, ed evitandosi quindi la formazione di resine che soventi rendono assai difficile la perfetta purificazione dei prodotti. Io credo che l'aggiunta di zinco in polvere possa tornare di non breve giovamento nella preparazione degli eteri fenilici, dei derivati benzoilici, ecc. ecc.

Applicavo difatti tale modificazione alla preparazione del benzoato di fenile, dell'acetato di fenile, del fosfato di fenile, ecc. ecc.

**Benzoato di fenile.** Aggiungendo una piccola quantità di zinco ad un miscuglio in proporzioni molecolari di fenol e di cloruro di benzoile, leggermente riscaldato, succede uno abbondante e regolare svolgimento di acido cloridrico. Cessato lo svolgimento, raffreddandosi la massa si consolida in cristalli di benzoato di fenile leggermente colorati in rosso che una sola cristallizzazione dall'alcole basta a depurare completamente. Esso è identico a quello ottenuto da List e Limpricht nella distillazione secca del benzoato di rame, fonde a  $70^\circ$ . È in cristalli clinorombici, duri incolori.

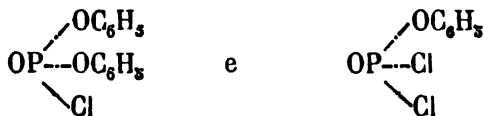
La rendita è dello 85 % della quantità teorica.

Osservo che quando si prepara il benzoato di fenile col vecchio metodo, cioè scaldando direttamente cloruro di benzoile e fenolo, la massa si colora fortemente e sono necessarie ripetute cristallizzazioni per ottenere il prodotto puro.

**Acetato di fenile.** Pesando quantità molecolari di cloruro di acetile e di fenol, e aggiungendovi una traccia di zinco la reazione è vivissima. Cessato lo sviluppo di  $HCl$  si scioglie la massa nell'alcole, si filtra per separare lo zinco, e si tratta con acqua. Si separò così l'acetato di fenile che si dissecca e si distilla. È un liquido incolore, bollente a  $195,7$  (corretto), identico a quello ottenuto da Cahours (Comptes Rendus t. XXXIX p. 257) facendo agire direttamente il cloruro di acetile sul fenol. La rendita è del 95 % del fenol impiegato.

**Fosfato di fenile.** Scaldando quantità molecolari, 1 molecola di ossicloruro di fosforo  $POCl_3$  e 3 molecole di fenol alla temperatura del bagno maria, e aggiungendovi cloruro di zinco polverizzato (il cloruro di zinco ha la medesima azione dello zinco; nel nostro caso era più adatto dello zinco) si svolge tumultuosamente dell'acido cloridrico. Terminata la reazione, distillando il prodotto, passa prima una piccola quantità di ossicloruro di fosforo  $POCl_3$ , e poi del

fenolo inattaccato; finalmente a temperatura elevatissima un liquido che si solidifica col raffreddamento e che costituisce il fosfato di fenile (p. f. 45°) identico a quello ottenuto da Glutz facendo agire il percloruro di fosforo sul fenolo. È probabile che variando le condizioni dello esperimento, impiegando solamente una o due molecole di fenolo per una molecola di  $\text{POCl}_3$  si possano ottenere i cloruri dei fosfoacidi mono e difenilici



che furono ottenuti da Jacobsen (1) in piccola quantità nella semplice azione dell'ossicloruro di fosforo sul fenol (2).

*Nitroderivati degli eteri fenilici.* Vedemmo adunque come il cloruro di zinco e lo zinco in polvere facilitano grandemente lo sviluppo di acido cloridrico fra i cloruri degli acidi e il fenol. Era interessante vedere se il cloruro di zinco e lo zinco hanno la medesima azione coi cloruri degli acidi e i fenoli sostituiti, e segnatamente i nitro sostituiti.

*Fenilsolfito di paranitrofenile.* Gr. 12 di cloruro  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_2\text{---Cl}$  e la quantità molecolare di paranitrofenolo (p. f. 114°) furono scaldati a bagno d'acqua, aggiungendovi una piccola quantità di cloruro di zinco (il cloruro di zinco agisce meglio dello zinco).

(1) Berichte der deutschen chemischen gesellschaft 1875 p. 1519.

(2) L'impiego del cloruro di zinco costituisce anche una opportuna modificazione del modo di preparazione della bromobenzina. Ad 80 grammi di benzina fu aggiunta la quantità teoricamente corrispondente di bromo. La reazione che comincia già e freddo è straordinariamente avvivata dall'aggiunta di poco cloruro di zinco (o di zinco); lo svolgimento di acido bromidrico è vivissimo, senza che però avvenga un notevole innalzamento di temperatura. Quando si vede che la reazione si va indebolendo, si aggiunge nuovamente del cloruro di zinco, e si scalda per poche ore a bagno maria a dolce calore (40-50°) fino a che la massa si decolora, segno che il bromo è stato completamente assorbito. Trattando poi con una soluzione di soda per levare ogni traccia di bromo, lavando ripetutamente con acqua il prodotto, dissecandolo e distillandolo frazionatamente si ottengono 70 grammi di monobromobenzina bollente a 154°. La porzione che alla distillazione non passa al disotto di 160° è costituita da bibromobenzina p. f. 89. Si possono così in poche ore preparare notevoli quantità di monobromobenzina, mentre senza l'aggiunta del cloruro di zinco, o dello zinco, la reazione richiede assai più lungo tempo per compiersi.

La reazione comincia alla temperatura dell'acqua bollente con forte sviluppo di acido cloridrico, e si continua lentamente a dolce calore avendo cura di aggiungere di quando in quando piccole quantità di cloruro di zinco. Terminata la reazione si precipita con acqua una sostanza fioccosa che fu sciolta nell'alcole, riprecipitata con acqua bollente onde sciogliere il paranitrofenol rimasto inattaccato; si filtra, la sostanza bruna rimasta sul filtro si scioglie nell'alcole bollente, si decolora con carbone animale. Lasciata in riposo, la soluzione alcoolica non depone cristalli, abbandonata anche per molto tempo. È un fenomeno di soluzione soprassatura: basta una leggiera agitazione perchè avvenga rapidamente la formazione di cristalli.

La sostanza purificata si presenta in bei cristalli, duri, risplendenti, a faccie striate: fonde a  $82^{\circ}$  è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool caldo, poco solubile nell'alcool freddo.

Gr. 0,5101 di sostanza diedero 21,5 cc. di azoto

$$t = 19^{\circ} \quad H = 741 \text{ mm.}$$

da cui si calcola azoto %

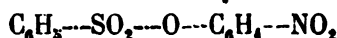
calcolato per	trovato
$C_6H_5-SO_2-O-C_6H_4-NO_2$	
5,01	4,69

Determinazione dei gruppi  $NO_2$  col metodo di Limpricht (1)  
gr. 0,3123 di sostanza diedero gr. 0,053662 di  $NO_2$  corrispondente a 7 cc. della soluzione decinormale di jodio

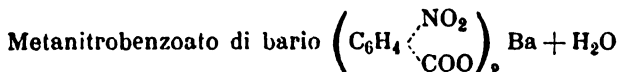
	trovato	calcolato
$NO_2$ %	17,18	16,54

(1) Nei Berichte della società chimica di Berlino, (1878 p. 35) Limpricht pubblica un metodo di determinazione dei gruppi  $NO_2$ , metodo che consiste nel ridurre una quantità pesata di un nitroderivato, con un volume misurato (10 cc.) di una soluzione cloridrica di cloruro stannoso, e nel determinare l'eccesso di cloruro stannoso rimasto inalterato con una soluzione acquosa titolata decima normale di jodio nel joduro potassico. Dalla quantità di cloruro stannoso rimasto inalterato, si calcola la quantità per 100 di  $NO_2$  nel nitrocomposto; sapendo che 1 cc. della soluzione di jodio = gr. 0,0059 di Sn = gr. 0,0007666 di  $NO_2$ . A titolo di prova di questo metodo facevo alcune determinazioni di nitrogruppi in diverse sostanze. Il metodo sperimentale seguito è precisamente quello indicato da Limpricht nella citata sua memoria, colla differenza che io scioglievo le sostanze che sono insolubili nell'acqua nell'alcole e vi facevo gocciolare sopra la soluzione di cloruro stannoso.

La sostanza ottenuta costituiva dunque il fenilsolfito di para-nitrofenile.



so, essendomi convinto che, per certe sostanze, per esempio gli eteri fenilici di cui mi occupo, scaldando semplicemente la sostanza polverizzata col cloruro stannoso, essa veniva o punto, o incompletamente ridotta.



Gr. 0,2223 di sostanza diedero gr. 0,03535 di  $\text{NO}_2$ .

	calcolato	trovato
$\text{NO}_2$ %	17,7	16,5

Gr. 0,3445 di metanitrobenzoato di bario anidro  $\left( \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{array} \right)_2 \text{Ba}$  diedero gr. 0,061328 di  $\text{NO}_2$ .

Gr. 0,1311 della medesima sostanza diedero 0,024147 di  $\text{NO}_2$  cioè

	trovato		calcolato
	I	II	
$\text{NO}_2$ %	17,7	18,41	19,41

Fenilsolfito di mononitrofenile  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_2\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---NO}_2$ . Gr. 0,3023 di sostanza fornirono gr. 0,053662 di  $\text{NO}_2$  e gr. 0,4320 di sostanza fornirono gr. 0,0741268 di  $\text{NO}_2$  ossia

	trovato		calcolato
	I	II	
$\text{NO}_2$ %	17,18	17,15	16,54

Benzoato di panitrofenile  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---COO---C}_6\text{H}_4\text{---NO}_2$  gr. 0,342 di sostanza fornirono gr. 0,068227 di  $\text{NO}_2$ .

	trovato	calcolato
$\text{NO}_2$ %	18,83	18,93

Benzoato di ortonitrofenile gr. 0,4417 di sostanza diedero gr. 0,080493 di  $\text{NO}_2$ .

	trovato	calcolato
$\text{NO}_2$ %	18,20	18,93

Nell'azione di un miscuglio di acido solforico e di acido nitrico in certe condizioni, sul fenilsolfito di fenile vedremo, che si ottiene un ni-



La reazione che avviene così facilmente col paranitrofenolo molto più difficilmente avviene coll'ortonitrofenolo. Lo svolgimento di acido cloridrico è lento, e il prodotto della reazione è una massa resinosa bruna non purificabile, accanto a molto ortonitrofenol intatto. Una tale diversità di comportamento dei due nitrofenoli orto- e para fu già segnalata anche da Engelhardt e Latschinoff nella preparazione dei fosfati di orto e di paranitrofenile.

*Benzoato di paranitrofenile.* Quando ad un miscuglio in proporzioni molecolari di cloruro di benzoile e di paranitrofenol (1, 4, p. f. 114°) si aggiunge del cloruro di zinco polverizzato si svolgono abbondantissimi vapori di acido cloridrico e la massa si solidifica, cessando lo sviluppo gassoso. Scaldando allora a bagno di glicerina a 160-170°, la massa fonde, ripiglia vigore lo sviluppo di acido cloridrico fino al termine della reazione. Col raffreddamento la massa si rappiglia in lunghi e grossi cristalli, che furono purificati dall'alcole bollente.

Determinazione di  $\text{NO}_2$  col metodo di Limpricht.

Gr. 0,362 di sostanza diedero gr. 0,068227 di  $\text{NO}_2$ .

	calcolato per	trovato
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{--COO--C}_6\text{H}_4\text{--NO}_2$	
$\text{NO}_2$ %	18,93	18,8

troderivato, in cui gr.0,138 di sostanza fornirono gr.0,0473 di  $\text{NO}_2$ ; onde:

	trovato	calcolato per		
		$1\text{NO}_2$	$2\text{NO}_2$	$3\text{NO}_2$
$\text{NO}_2$ %	36,95	12,4	24,9	37,4

dunque il composto ottenuto era un trinitroderivato.

Come si vede dai risultati che ho esposto non tutte le determinazioni condussero a numeri molto approssimati alle quantità teoriche calcolate; fatto questo, che potrebbe anche dipendere da errori personali di sperimentazione. Vero è che questo fatto della non costante esattezza dei risultati fu già notata dallo stesso Limpricht (Berichte, 1878. Vol. 1 p. 39). Però questo metodo può rendere segnalati servizi nella determinazione dei gruppi  $\text{NO}_2$ , perchè trattandosi solamente di determinare se nella molecola della sostanza che si studia entrano o uno, o due o tre  $\text{NO}_2$ , le quantità teoriche calcolate rispettivamente per 1, 2, 3,  $\text{NO}_2$  differiscono di molto le une dalle altre per modo che una determinazione con un errore di 1 o 2 % in più o in meno della quantità calcolata è sufficiente per dirci se si tratta di un mono- o di un di- od un tri-nitro derivato, che è veramente lo scopo che si vuole raggiungere.

Avevo dunque ottenuto il benzoato di paranitrofenile. Il benzoato di paranitrofenile costituisce una sostanza che cristallizza in piccoli aghi, incolori, splendenti, raggruppati a modo di foglie di felci, fondenti a  $142^{\circ}$ , insolubili nell'acqua, poco solubili nell'alcole bollente pochissimo solubili nell'alcole freddo.

*Benzoato di ortonitrofenile.* Il cloruro di benzoile e l'ortonitrofenol (1. 2.) non agiscono a freddo come cloruro di benzoile e paranitrofenol (1,4), però l'aggiunta di cloruro di zinco alla miscela, fatta secondo rapporti molecolari, fa sì che la reazione avviene, però molto meno vivamente che negli altri casi. La temperatura più conveniente è di  $90-100^{\circ}$ ; oltre a questo grado la massa si resinifica, e si ottiene un prodotto difficilmente purificabile. Finita la reazione si tratta con acqua calda per eliminare completamente il cloruro di zinco; rimane un olio insolubile che col tempo si rapprende in cristalli che si purificano dall'alcool bollente.

Determinazione del gruppo  $\text{NO}_2$  col metodo di Limpricht.

Gr. 0,4417 di sostanza fornirono gr. 0,080493 di  $\text{NO}_2$

	calcolato per	trovato
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	
$\text{NO}_2$ %	18,93	18,21

Il benzoato di ortonitrofenile così preparato si presenta in magnifici cristalli prismatici monoclini, ben refrangenti la luce, fondenti a  $55^{\circ}$ ; discretamente solubili nell'alcool bollente. La soluzione alcolica concentrata di questo etere presenta i fenomeni caratteristici delle soluzioni saline soprassature. Essa può rimanere lungo tempo senza cristallizzare; ma una lieve agitazione, o meglio l'aggiunta di un cristallino di questo etere produce istantaneamente la cristallizzazione.

*Azione del miscuglio di acido solforico e di acido nitrico sugli eteri fenilici.* La reazione del miscuglio solfonitrico sul fenilsolfito di fenile, è, come pel benzoato di fenile limitata da circostanze di temperatura e specialmente di concentrazione e di massa dell'acido nitrico impiegato.

Ad un miscuglio di 2 parti di acido nitrico fumante ( $D=1,50$ ) e di 1 parte di acido solforico concentrato, furono aggiunti poco per volta 14 grammi di fenilsolfito di fenile. Esso vi si scioglie con svolgimento di calore e dopo un certo tempo si separa uno strato oleoso galleggiante.

Si scalda a bagno maria, finchè i due strati non cambiano più di rapporto.

Finita la reazione, si tratta con acqua; si precipita così un olio giallo, che fu lavato ripetutamente con acqua onde eliminare completamente l'eccesso di acido solforico e nitrico, e che lasciato in riposo si rapprende lentamente in massa solida. Il prodotto greggio fu allora sottomesso alla cristallizzazione frazionata, siccome era probabile la formazione di più nitroderivati. Tale operazione presenta delle serie difficoltà, perchè il prodotto è poco solubile nello alcole bollente, e perchè dalla soluzione alcoolica calda si separa col raffreddamento come olio, e bisogna quindi ricorrere alla evaporazione spontanea.

Dopo una lunga serie di cristallizzazioni e di ricristallizzazioni si poté separare una frazione meno solubile, da una più solubile nell'alcole. Quella fu tre o quattro volte ricristallizzata dall'alcole dissecata e analizzata.

Gr. 0,1105 diedero 11 cc. di azoto ad  $H = 757$  mm.,  $t = 16^{\circ},8$  da cui si ha

trovato	calcolato per		
	$C_{12}H_7O_3S \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown NO_2 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$	$C_{12}H_8O_3S \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$	$C_{12}H_9O_3S \diagdown NO_2$
11,01	11,4	8,64	5,01

Determinazione di  $NO_2$  col metodo di Limpricht.

Gr. 0,138 di sostanza fornirono gr. 0,0473 di  $NO_2$

	trovato	calcolato per		
$NO_2$ %		$1NO_2$	$2NO_2$	$3NO_2$
	36,95	12,4	24,9	37,4

Da questi dati analitici risulta che avevo ottenuto un trinitroderivato del fenilsolfito di fenile.

Esso forma una polvere incolore costituita da cristalli minutissimi, risplendenti: è insolubile nell'acqua, pochissimo solubile nell'alcole: freddo, poco solubile nell'alcole bollente, solubilissimo nella benzina: fonde a  $115-116^{\circ}$ .

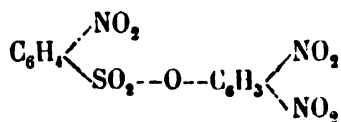
La frazione più solubile nell'alcole non poté essere purificata completamente, e quindi non poté essere analizzata con risultato soddisfacente. Del resto la sua composizione poteva essere stabilita

anche con altro mezzo che non fosse l'analisi elementare, coll'azione della potassa alcoolica.

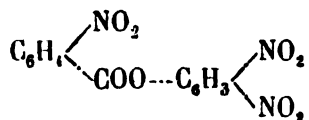
*Azione della potassa alcoolica sul nitroderivato più solubile nell'alcole.* Il nitroderivato fu scaldato all'ebullizione con una soluzione alcoolica di potassa in un apparecchio a ricadere. Saturato poi l'eccesso di potassa con acido carbonico, separato per filtrazione il carbonato potassico insolubile nell'alcole, evaporata la soluzione, ripresa con poca acqua, e trattata con acido cloridrico, si precipita una sostanza oleosa, che separata, sciolta nell'alcole, cristallizza; ripurificata dall'acqua, sino a punto di fusione costante, fu riconosciuta per paranitrofenol, al suo punto di fusione 113-114°; alla sua forma cristallina, ed alle altre sue proprietà. La soluzione cloridrica da cui si era precipitato il nitrofenol, fu saturata con carbonato sodico ed evaporata; il residuo ben disseccato, trattato con percloruro di fosforo, per trasformare il sale alcalino del solfoacido, che si era formato nella saponificazione colla potassa, nel cloruro corrispondente. Il cloruro ottenuto fu trasformato in amide, che cristallizzata ripetutamente dall'acqua fondeva a 148-149°, punto di fusione dell'amide dell'acido fenilsolforoso  $C_6H_5--SO_2--NH_2$ .

Pertanto il nitroderivato più solubile nell'alcole che non si era potuto analizzare era il fenilsolfito di paranitrofenile  $C_6H_5--SO_2--O--C_6H_4--NO_2$ , perchè trattato con potassa dava fenilsolfito potassico, e paranitrofenato potassico, da cui mediante l'acido cloridrico si era ottenuto il paranitrofenol (1 4).

*Azione della potassa alcoolica sul trinitroderivato del fenilsolfito di fenile.* Tale azione è più complicata che nel caso del mononitroderivato. La potassa alcoolica agisce già a freddo con svolgimento di gas e di calore. Probabilmente essa agisce producendo degli azoderivati, per cui combinandosi tale azione della potassa, con quella che ha ordinariamente sugli eteri, si ebbero prodotti, i quali trattati nel medesimo modo descritto pel mononitroderivato non condussero ad alcun risultato positivo. Mi propongo di tornare sulla formula di costituzione di questo trinitroderivato, quantunque a priori si possa quasi dire essere desso il metafenilsolfito di  $\alpha$ -dinitrofenile



analogamente al metanitrobenzoato di  $\alpha$ - dinitrofenile



che Limpricht e Lut ottennero nel medesimo modo.

La reazione avviene invece in altro senso quando s'impiegano parti uguali di acido solforico e di acido nitrico del commercio. Il fenilsolfito introdotto in tale miscela si scioglie, e si separa uno strato oleoso galleggiante, strato, che lasciando il recipiente in luogo tranquillo, si trasforma lentamente in una massa di cristalli grossissimi, con stupendi fenomeni di *tremie*; cristalli che furono messi in un imbuto, lavati prima con acido nitrico allungato, poi con acqua e finalmente ricristallizzati dall'alcole. Sono cristalli incolori, prismi monoclini, fondenti a 82°.

Determinazione del gruppo NO<sub>2</sub> col metodo di Limpricht.

Gr. 0,4320 di sostanza diede: o gr.0,0741268 di NO<sub>2</sub>, ossia:

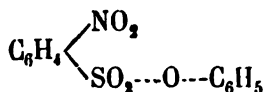
trovato		calcolato per		
		1NO <sub>2</sub>	2NO <sub>2</sub>	3NO <sub>2</sub>
NO <sub>2</sub> %	17,1	16,54	28,57	37,39

Avevo dunque ottenuto un mononitroderivato.

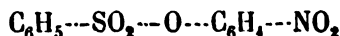
Confrontando poi le proprietà fisiche e chimiche di questo mononitroderivato con quelle del fenilsolfito di paranitrofenile che ho già descritto, risultò la loro perfetta identità, per cui conchiudo che nell'azione del miscuglio solfo nitrico sul fenilsolfito di fenile quando s'impiega acido nitrico fumante, ( $D = 1,50$ ) e in eccesso, allora si forma specialmente il trinitro derivato, e piccole quantità di mononitroderivato, quando invece si adopera acido nitrico del commercio ( $D = 1,35$ ) si forma solamente il mononitroderivato.

Questo fatto del formarsi il fenilsolfito di paranitrofenile non mi pare affatto indegno di essere notato; perchè, quando si cerca di ottenere un mononitroderivato da un derivato monosostituito della benzina, e quando il gruppo sostituito è COOH o SO<sub>2</sub>--OH, l'acido nitrico agendo su di essa forma come derivato principale il meta (1,3) formandosi però contemporaneamente dei derivati della serie 1,2 e qualche volta 1,4 (Körner). Nel nostro caso abbiamo invece del gruppo COOH, SO<sub>2</sub>--OH, il gruppo SO<sub>2</sub>--O--C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

o il gruppo  $\text{COO}--\text{C}_6\text{H}_5$  (1) e si forma il paranitro derivato 1,4. Dobbiamo però qui fare una distinzione. Un gruppo  $\text{NO}_2$  in un etere fenilico, per esempio nel fenilsolfito di fenile  $\text{C}_6\text{H}_5--\text{SO}_2--\text{O}--\text{C}_6\text{H}_5$ , può entrare in due luoghi, e avere:



oppure



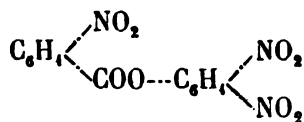
Ora quando abbiamo il primo caso, allora otteniamo un 1,3 derivato, secondo la regola generale, come nel metanitrobenzoato di dinitrofenile di Limpricht; quando invece si verifica il secondo caso allora si ottiene un paranitroderivato, come avviene per fenilsolfito.

Conchiudendo pare che pei mononitroderivati degli eteri fenilici degli acidi aromatici, quando un gruppo sostituente  $\text{NO}_2$  en-

tra nel fenile appartenente al radicale acido  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{CO} \end{cases}$  allorasi ot-

tiene un metaderivato, quando invece entra nel fenile che sostituisce l' H del  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_2\text{OH}$  come per es.  $\text{COO}--\text{C}_6\text{H}_4--\text{NO}_2$  allora si ottiene un paraderivato, e probabilmente secondo le conclusioni dello esperimento, quantità variabili di ortoderivati (1,2).

Studiavo finalmente l'andamento delle reazioni del miscuglio solfo-nitrico sul benzoato di fenile. Esso è identico a quello che si verifica pel fenilsolfito di fenile. Adoperando 1 p. di  $\text{NO}_3\text{H}$  del commercio e 1 parte di acido solforico concentrato, si ottiene il benzoato di paranitrofenile, identico a quello che ho già descritto. Introducendo invece il benzoato di fenile in un miscuglio di 2 parti di  $\text{NO}_3\text{H}$  fumante ed 1 parte di acido solforico concentrato si ottiene secondo Liszt e Limpricht (2) il trinitro derivato

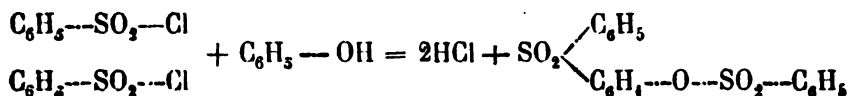


(1) Vedremo che il benzoato di fenile si comporta per riguardo allo acido nitrico precisamente come il fenilsolfito di fenile.

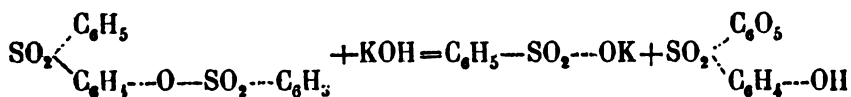
(2) Annalen. t. 90 p. 206.

Ho voluto descrivere un pò minutamente i metodi di preparazione di questo nitroderivato degli eteri fenilici, e le circostanze di loro formazione anche perchè da essi si possono facilmente ottenere de' derivati per riduzione, i quali contenendo il gruppo  $\text{NH}_2$  potranno forse riuscire interessanti per le molteplici reazioni di cui il residuo  $\text{NH}_2$  è capace. Ho già cominciato lo studio degli amido-derivati, di cui ho già ottenuto parecchi: mi propongo di continuare in questa direzione.

*Ulteriore azione del cloruro dell'acido fenilsolforoso sul fenilsolfito di fenile.* Nella reazione del cloruro  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_2\text{---Cl}$  sul fenol in presenza di zinco, si erano pesate quantità molecolari dei corpi reagenti. Sorge naturale la idea se adoperando peso doppio di cloruro per lo stesso peso di fenolo la reazione non avvenisse più profondamente cioè:



Si vede agevolmente che trattando con potassa, da quest' ultimo prodotto si sarebbe ottenuta la ossisolfobenzide



A questo scopo la quantità molecolare di fenol fu scaldato colla quantità doppia molecolare di cloruro fenilsolforoso  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_2\text{---Cl}$ , a bagno di glicerina prima 100 p. a  $150^\circ$ , in presenza di zinco in polvere. Lo svolgimento di acido cloridrico è molto vivo in questo primo periodo della reazione e poi rallenta, finchè cessa e non è nemmeno più ravvivato da ulteriore aggiunta di zinco. Trattai allora il prodotto con acqua calda, che precipita una sostanza oleosa insolubile.

La soluzione acquosa, filtrata, e concentrata a bagno maria, depone dei cristalli di un sale di zinco, che fu così trasformato in sale di bario. Trattavo con una soluzione concentrata di solfato baritico; scaldavo, filtravo, nel liquido filtrato facevo passare una corrente di acido carbonico per saturare l'eccedente barite, e così eliminarla allo stato di carbonato insolubile; scaldavo alla ebollizione, onde decomporre i bicarbonati, filtravo, concentravo.

La soluzione col raffreddamento depone un sale baritico cristallizzato in belle tavole ben rifrangenti la luce che fu analizzato.

Gr. 0,170 di sale baritico perdettero in una corrente di aria secca a 130° gr. 0,007 di acqua e lasciarono gr. 0,0835 di SO<sub>4</sub>Ba.

Da cui si ha

	trovato	calcolato per (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> --SO <sub>2</sub> --O)*Ba+H <sub>2</sub> O
acqua %	4,1	3,83
Ba %	28,87	29,24

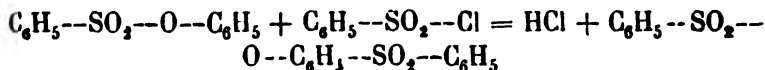
Era dunque il fenilsolfito di bario e quindi era il fenilsolfito di zinco (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>--SO<sub>2</sub>--O)<sub>2</sub>Zn che si era formato nella reazione sopradescritta.

Studiavo quindi la porzione oleosa insolubile nell'acqua che prima agitavo con una soluzione allungata di potassa per sciogliere il fenolo rimasto inattaccato e poi scioglievo nell'alcole. Coll' evaporazione spontanea si formano dei cristalli che pel loro punto di fusione a 35° e per le altre proprietà furono riconosciuti per cristalli di fenilsolfito di fenile C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>--SO<sub>2</sub>--O--C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

La reazione adunque del cloruro C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>--Cl sul C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>--OH nel rapporto di due molecole di cloruro per una di fenol, in presenza di zinco avviene in due fasi. Nella prima fase si fa la reazione



con formazione di fenilsolfito di fenile. Il secondo stadio non ha più luogo nel senso espresso della seguente equazione



almeno nelle condizioni in cui io operavo: formato l'etere fenilico lo zinco agisce unicamente sul cloruro C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>--SO<sub>2</sub>--Cl formando il fenilsolfito di zinco (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>--SO<sub>2</sub>--O)<sub>2</sub>Zn.

Fallita così la prova, impiegando lo zinco in polvere vi sostituivo il cloruro di zinco, il quale come vedemmo, esso pure favorisce lo sviluppo di acido cloridrico. Già Döbner e Stackmann (1) impiegarono il cloruro di zinco con buon successo per la preparazione del benzoilfenol.

Si pesarono, una quantità molecolare di fenol e la quantità doppia molecolare di cloruro; si aggiunse cloruro di zinco polverizzato, e

(1) Berichte der deut chem. gesell X p. 1969.



si scaldò a bagno di glicerina a 60-70°. Il primo stadio della reazione si compie con abbondante sviluppo di acido cloridrico. Esso si fa più lento cominciando il secondo stadio; e la condizione più favorevole alla reazione è una temperatura fra 50-60° e un lasso di tempo relativamente lungo (4 o 5 giorni). Finita la reazione si tratta con acqua bollente; rimane un olio insolubile.

La soluzione acquosa, filtrata, concentrata, depone dei cristalli di un sale che fu trasformato in sale di bario, e analizzato coi seguenti risultati:

Gr. 0,1975 di sostanza perdettero gr. 0,0082 di acqua e lasciarono gr. 0,0975 di  $\text{SO}_4\text{Ba}$   
ossia

	trovato	calcolato per $(\text{C}_6\text{H}_5\text{--SO}_2\text{--O})\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$
acqua %	4,1	3,83
Ba %	29	29,2

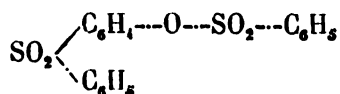
Era dunque il fenilsolfito di bario, e quel sale di zinco da cui esso si era ottenuto era naturalmente il fenilsolfito di zinco (1).

Il prodotto oleoso poi, insolubile nell'acqua, fu sciolto nell'alcole, decolorato ripetutamente con carbone animale, ottenuto cristallizzato, e purificato fino a punto di fusione costante. Si presenta in bei cristalli prismatici, leggermente colorati, poco solubili nell'alcole freddo, facilmente solubile nell'alcole caldo, fondenti a 123°.

Gr. 0,2625 di sostanza bruciata nel cromato di piombo diedero gr. 0,550 di anidride carbonica e gr. 0,097 di acqua.  
ossia in 100 parti

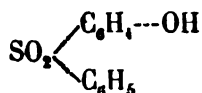
	trovato	calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{S}_2$
C =	57,1	C = 57,75
H =	4,06	H = 3,74

I risultati dell'analisi portano dunque alla formola:



(1) Il cloruro di zinco pertanto si comporta in presenza del cloruro  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---SO}_2\text{---Cl}$ , precisamente come lo zinco. Mi propongo di tornare su questo fatto, e di vedere se esso si verifica anche per gli altri cloruri acidi.

Da questo corpo per l'azione della potassa si potrà probabilissimamente ottenere l'ossisolfobenzide



che sarà il tema di una nuova pubblicazione.

Questi che ho esposto costituiscono un nucleo di fatti sinora, poco numerosi, che potranno servire alla storia degli eteri fenilici; certo è però che lo studio diligente di questi ultimi, tanto dal punto di vista delle loro proprietà fisiche che delle loro proprietà chimiche, confortato dalle osservazioni di numerosi fatti e di molteplici reazioni, condurrà ad interessanti conclusioni sul modo di manifestarsi della funzione di etere fenilico.

La perfetta stabilità di questi composti, la loro facile preparazione, la loro grande tendenza a cristallizzare, ecc. ecc. costituiscono certamente una somma di proprietà, che li rendono convenientissimo materiale, che potrà servire come punto di partenza per ulteriori ricerche.

Laboratorio di chimica generale della R. Università di Torino. Dicembre, 1880.

**Metodo molto sensibile per riconoscere la fucsina  
nei vini;**

**del Dr. FRANCESCO KOENIG.**

Quantunque non vi sia mancanza di mezzi per riconoscere la falsificazione dei vini rossi con fucsina, pure non sarà senza interesse, il conoscere un nuovo metodo di ricerca di quella materia colorante in un liquido, un metodo semplice che permette di riconoscere anche delle tracce di fucsina, che coi metodi adoperati fin ora non si sarebbero più potute trovare. Questo nuovo metodo si fonda sulla fissazione della fucsina su lana bianca, sulla distruzione della fibra della lana con potassa caustica, e sulla estrazione della rosanilina dalla soluzione alcalina mediante etere.

Ecco la descrizione della ricerca:

Circa 50 cent. cubi di vino vengono mescolati con un piccolo eccesso d'ammoniaca finchè il color rosso si sia fatto verde nerastro.

Nella mescolanza si mettono fili di lana pura, bianca, del peso di circa un  $\frac{1}{2}$  grammo, quindi si fa bollire tutto assieme in un matraccio finchè tutto l'alcool e l'eccesso d'ammoniaca siano evaporati ed il color verdastro sia cambiato in bruno rossiccio. La maggior quantità della materia colorante del vino si distrugge in questa ebollizione, mentre la fucsina ed altri colori dell'anilina si fissano sulla lana, la quale viene tolta dal liquido, lavata con acqua e compressa tra le dita. Se la quantità di fucsina nel vino non era troppo piccola, la lana mostra un distinto color rosso e svela così immediatamente la frode con fucsina. Ma adoperando un vino rosso, se il suo colore è intenso, la lana acquista sempre un debole colore rossastro.

Per togliere ogni dubbio, si mette la lana in una provetta, bagnandola con una soluzione di potassa caustica della concentrazione di  $\frac{1}{3}$  od  $\frac{1}{40}$  di potassa solida; la lana non ne deve essere che bagnata senza galleggiarvi.

Si riscalda con precauzione scuotendo la provetta continuamente, finchè tutta la lana si sia sciolta nella liscivia con cui forma un liquido più o meno bruno. Dopo essere stata raffreddata si mescola la soluzione colla metà del proprio volume di alcool puro, e quindi vi si versa sopra circa lo stesso volume di etere, si squassa, al principio leggermente, poi forte. Così si evita ogni formazione di emulsione: una circostanza che disturba molto la ricerca della fucsina secondo il metodo diretto con ammoniaca ed etere, si è l'emulsione, la quale non lascia separare i due liquidi che dopo un tempo lunghissimo. Nel nostro caso invece l'etere con una parte dell'alcool e con tutta la rosanilina in soluzione si raccoglie subito sulla superficie della liscivia bruna, coprendola in forma di uno strato incolore, limpido.

Si separa lo strato eterico con un imbuto a rubinetto e lo si mescola in una provetta con una goccia di acido acetico; se una piccolissima traccia di fucsina esiste nel vino esaminato, il liquido assume tosto il colore rosso caratteristico di quella sostanza.

La sensibilità del metodo è causata dal fatto che quasi tutta la quantità della fucsina dei 50 cc. di vino si concentra in pochi cc. di liscivia caustica, della quale passa facilmente e completamente nell'etere alcoolizzato. L'enocianina, la materia colorante naturale del vino, si distrugge completamente con queste operazioni.

Esaminando un vino rosso che contiene un milligrammo di fucsina al litro, l'etere acquista un colore ancora rosso intenso. Con  $\frac{1}{40}$  di milligramma al litro, il colore dell'etere risulta ancora di-

stintamente rosa, e con  $\frac{1}{25}$  di un milligrammo o con quattro milligrammi di fucsina all'ettolitro (diluizione, che fatta con una soluzione di fucsina in acqua non si può riconoscere al colore fuorchè in grossi strati di liquido) la reazione nell'etere è ancora riconoscibile facilmente.

In una tale diluizione i metodi di ricerca noti finora non isvelano la presenza della fucsina se non si concentrano quantità considerevoli di vino.

Il risultato di questo metodo sensibilissimo è perfettamente sicuro e non lascia nessun dubbio sopra la falsificazione del vino con fucsina, oltre a ciò le manipolazioni sono assai semplici e sollecite. Altri colori dell'anilina p. es. i violetti ed azzurri si svelano in modo analogo colla stessa esattezza.

Se si procura una scala comparativa aggiungendo una quantità esattamente pesata di fucsina in un litro di vino ed allungando successivamente il liquido si può stimare approssimativamente la quantità di fucsina nel vino, adoperando sempre le stesse quantità e gli stessi volumi dei reattivi.

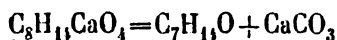
Stazione Enologica Sperimentale di Asti.

#### **Sulla decomposizione ignea dell'isobutirrato di calcio**

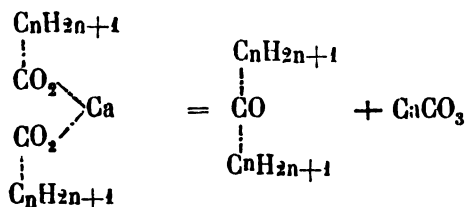
**di G. A. BARBAGLIA e P. GUCCI.**

E l'anno scorso ed in quest'anno più volte, abbiamo avuto occasione di dover preparare del diisopropilchetone distillando l'isobutirrato di calcio e sempre ci ha colpito il fatto che la quantità di prodotto che se ne ottiene è relativamente assai piccola e non mai maggiore di una terza parte dell'intero distillato. Se ciò sia derivato, siccome opinavamo da principio, dal modo di condurre l'operazione crediamo di doverlo escludere perchè, avendo scaldato il sale a porzioni ora di gr.10, ora di gr.25, ora di gr.50 per volta ed avendolo scaldato quando con una fiamma a gas e quando con carbone di legna, avendo eseguita la distillazione usando di tutte le precauzioni insegnate dalla pratica, abbiamo ancora e sempre ottenuto presso a poco l'istesso risultato, non ci fu mai dato, di conseguire maggiore quantità di diisopropilchetone.

Ond'è che insieme alla *reazione fondamentale*



e che potremmo esprimere colla equazione generale:



ben altre ne devono aver luogo e che chiameremo *reazioni secondarie* appunto perciò che i prodotti che derivano da ciascheduna di esse sono accidentali ed in quantità minore; o una parte dell'isobutirrato di calcio subisce altre scissioni molecolari, decomposizioni cioè diverse dalla fondamentale, od una parte del diisopropilchetone mano mano che si forma si trasforma in altri corpi. Nel caso in questione parrebbe avvenire e l'uno e l'altro ed a dimostrarlo crediamo che le nostre esperienze non sieno prive affatto d'importanza.

La distillazione secca dell'isobutirrato di calcio è stata fatta per la prima volta da Popoff (1) il quale segnalò nel liquido che se ne raccoglie, insieme al diisopropilchetone l'aldeide isobutirrica, cui separò col bisolfito di sodio. Più tardi R. Münde (2), ha preparato coll'istesso processo il diisopropilchetone, egli comunicò i risultati delle sue esperienze, senza però fare menzione nè dall'aldeide nè di nessuno altro dei prodotti secondari che nascono dalla distillazione secca dell'isobutirrato calcio.

Il procedimento col quale noi dal liquido greggio siamo riesciti ad estrarne alcuni è il seguente:

Due chilogrammi d'isobutirrato di calcio (preparato da noi stessi coll'acido isobutirrico della fabbrica Kahlbaum di Berlino) di reazione debolmente alcalina e privato da ogni traccia di umidità, vennero distillati a carbone in stortine di vetro a porzioni di 50 gr. per volta e fornirono 700 gr. di liquido che di subito si divise in due strati distinti di cui l'inferiore era di 100 gr. perfettamente incolore e constava di acqua soltanto, il superiore era invece (come sono in generale i liquidi provenienti dalla distillazione secca dei sali or-

(1) Berliner Berichte VI, (1863), 1255.

(2) Berliner Berichte VII, (1874), 1370.

ganici) di colore rossobruno fluorescente, era inoltre di odore etereo volgente un po' all'empireumatico.

Codesto secondo liquido, separato dal primo ed essiccato sul cloruro di calcio, si ridusse a 590 gr. ed avendolo sottoposto alla distillazione frazionata ci diede:

1° dai 55°.C. ai 120°.C.	gr. 110 di liquido
2° » 120°.C. » 130°.C.	» 220 » »
3° » 130°.C. » 165°.C.	» 125 » »
4° » 165°.C. » 200°.C.	» 65 » »
5° » 200°.C. » 250°.C.	» 70 » »

Messo da parte il liquido raccolto dai 120° ai 130° C. per ulteriori ricerche ed il quale constava in gran parte di diisopropilchetone, ci siamo occupati precipuamente dello studio del 1° e del 3° liquido.

Come dicemmo più sopra il Popoff è stato il primo a segnalare nel liquido proveniente dalla distillazione dell'isobutirrato calcico l'aldeide isobutirrica e le nostre esperienze l'anno completamente confermata. Essendocchè, avendo maggiormente frazionato il primo liquido, quella parte di esso che distillò dai 55° a 70° C. oltrechè presentava odore schietto di aldeide isobutirrica, col bisolfito di sodio si solidificò completamente in una massa cristallina riscaldandosi alquanto. Codesti cristalli lavati con etere ed asciugati a peso costante quindi analizzati si dimostrarono per una combinazione di aldeide isobutirrica e bisolfito di sodio. Infatti 1,200 gr. di essi, bruciati in crogiolo di platino con qualche goccia di acido solforico e calcinati, lasciarono 0,448 gr. di solfato di sodio. Inoltre gr. 0,3389 degli stessi cristalli, trattati nell'istesso modo, fornirono gr. 0,1359 di solfato di sodio. D'onde il per cento di

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_4H_8O, NaHSO_3$
Sodio	12,97	12,99	13,069

La porzione del primo liquido che ha distillato dai 100 a 110° C. venne del pari raccolta a parte per uno studio più accurato. Nel distillarla una seconda volta abbiamo osservato maggiore stabilità del termometro da 100 ai 107° C. Opinavamo che si trattasse di alcoole isobutilico e che fosse derivato dall'aldeide isobutirrica per un processo riduttivo analogo a quello per cui quest'ultima era

derivata dall'acido, ma confessiamo di esserci ingannati. Il liquido raccolto fra i due gradi termometrici predetti non aveva nè l'odore nè nessun'altra proprietà degli alcoli, non si combinava neppure coi bisolfiti alcalini. I risultati dell'analisi elementare conducono alla formola  $C_6H_{12}O$ .

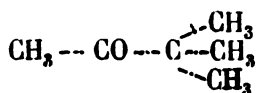
Infatti gr. 0,4971 di liquido raccolto fra i  $105^\circ$  ed i  $106^\circ$  C. fornirono gr. 0,5253 di  $H_2O$  e gr. 1,300 di  $CO_2$ .

Inoltre gr 0,5103 di liquido raccolto fra i  $106^\circ$  ed i  $107^\circ$  C. fornirono gr. 0,5518 di  $H_2O$  e gr. 1,3412 di  $CO_2$ .

Donde il rapporto centesimale :

Teoretico	Esperimentale	
	dai $105$ ai $106^\circ C.$	da $106^\circ$ ai $107^\circ C.$
$C_6$ — 72	71,92	71,65
$H_{12}$ — 12	11,75	12,01
O — 16	—	—

Codesto corpo nel complesso delle sue proprietà e nella composizione chimica corrisponderebbe perfettamente alla cosiddetta pina-colina che Friedel e Silva (1) conseguirono dal pinacone ( $C_6H_{11}O_2$ ) mediante riscaldamento cogli acidi solforico o cloridrico diluiti; ed al chetone che il Buttlrow (2) ha ottenuto facendo agire il cloruro dell'acido trimetilacetico sullo zincometile e decomponendo poscia il prodotto della reazione coll'acqua, corpo cui egli appellò metilpseudo-butilketone ed espresse quindi colla formola razionale:



Dal prodotto della distillazione dello isobutirrato di calcio abbiamo adunque estratto tre corpi i quali, considerati solo dal punto di vista della formola bruta, si direbbero omologhi, ma che in realtà non lo sono perciò che, mentre il primo è un'aldeide, gli altri due sono chetoni.

Il corpo intermedio fra l'aldeide isobobutirrica ed il metilisobutylketone (che avrebbe per formola  $C_5H_{10}O$ ) per verità, dalla parte del liquido greggio che abbiamo separato al disotto di  $100^\circ$  C, non siamo per anco riusciti ad estrarlo. Se in oggi però non abbiamo

(1) Comp. rend. 76, 226.

(2) Berliner Berichte VII, (1874), 729.

ancora argomenti sufficienti per ammetterlo non crediamo neppure di doverlo escludere, in vista di ciò che la porzione di liquido raccolto dai 90° ai 100° C non presentava l'odore dell' aldeide isobutirrica nulladimeno col bisolfito di sodio diede anch'essa un abbondante precipitato cristallino, il quale analizzato diede una quantità di sodio minore di quella che si contiene nella combinazione bisolfica dell'aldeide isobutirrica.

La terza porzione del liquido greggio, quella cioè raccolta dai 130° a 165° C avendola sottoposta a tre distillazioni consecutive ci fece accorti che la maggiore stazionarietà del termometro era dei 150° ai 155° C, anzi fra questi due ultimi gradi termometrici ci fu dato di raccogliere all'incirca 60 gr. di un liquido, incolore; di odore spiccato di menta piperita e di reazione decisamente acida. E poichè presumevamo che tale acidità dovesse derivare da acido isobutirrico, che come sappiamo distilla a 153° C, così neutralizzammo il liquido bollente in pallone munito di apparecchio a ricadere con carbonato di bario sospeso nell'acqua. La soluzione acquosa, separata dallo strato oleoso sovrastante, filtrata ed evaporata a b. m. fino a pellicola diede cristalli che raccolti sopra di un filtro essiccato ed analizzato si dimostrarono per isobutirrato di bario. Infatti gr. 0,4265 di sale, trattato in crogiuolo di platino con acido solforico, anche a freddo svilupparono vapori di acido isobutirrico, scaldati cautamente e poscia per ultimo calcinati, lasciarono per residuo gr. 0,3170 di solfato di bario. Donde.

	trovato	calcolato per
		$C_8H_{14}BaO_4$
Bario %	43,70	44,05

Facciamo noto come una certa quantità di isobutirrato di bario fu estratta anche dai vasi nei quali avevamo messo fin dal principio delle nostre esperienze ad asciugare ed a neutralizzare sulla barite una parte del distillato greggio primitivo.

Lo strato oleoso predetto, separato dall'acquoso, era perfettamente neutro ai reattivi colorati, essiccato sul cloruro di calcio distillò per la massima parte dai 150° ai 152° C. La parte di esso raccolta fra questi due gradi termometrici ha un odore penetrante di menta piperita il più schietto ed il più soave, ed i risultati di tre analisi elementari a cui l'abbiamo sottoposta concorderebbero con quelli dedotti dalla formola  $C_7H_{12}O$ .

Infatti gr. 0,558 di liquido diedero gr. 0,5543 di  $H_2O$ , e gr. 1,5298 di  $CO_2$ .



Gr.0,4228 diedero gr.0,4305 di  $H_2O$  e gr.1,4623 di  $CO_2$ .

Gr.0,5327 diedero gr.0,5355 di  $H_2O$  e gr.1,4627 di  $CO_2$ .

Donde il rapporto centesimale:

	teoretico	esperimentale		
C <sub>7</sub>	75,01	74,77	74,97	74,89
H <sub>12</sub>	10,71	11,03	11,31	11,16
O	14,28	—	—	—
	100,00			

Crediamo opportuno di fermare l'attenzione sul fatto che, rendendo il sale di calcio molto alealino, in altre parole, mescolando ad esso intimamente un terzo all'incirca del suo peso di calce, colla distillazione non fornisce che tracce insignificanti di acido e di aldeide isobutirrica, risultando per converso in maggiore quantità gli altri corpi e specialmente il diisopropilchetone.

Con questa breve comunicazione non intendiamo già di avere esaurito le nostre indagini sul prodotto greggio della distillazione dell'isobutirrato di calcio, che anzi intendiamo di continuare non appena ci si presenterà propizia la occasione. Intanto con essa, mentre segnaliamo nel prodotto medesimo l'*aldeide isobutirrica*, il *metilisobutilchetone*, il *diisopropilchetone*, l'*acido isobutirrico* ed il corpo  $C_7H_{12}O$  che per ora per intenderci vorremmo appellare *isopropilisopropilenchetone* opinando che derivi per riduzione dal chetone saturo corrispondente, non che l'acqua, che al pari degli altri corpi dev'essere annoverata fra i prodotti della decomposizione ignea del sale in questione, confermiamo ancora una volta quello che già da altri ed anche da uno di noi è stato dimostrato in altra occasione (1) che, cioè, i processi chimici per via secca, fra specie chimiche solide, fra solide mescolanze non avvengono mai con quella regolarità che osserviamo invece fra gas e fra liquidi specialmente se questi ultimi sono di tale natura da mescolarsi. A ciò crediamo per ultimo di poter aggiungere che i prodotti secondarii della decomposizione ignea dei sali organici neutri segnatamente di quelli appartenenti alla serie delle paraffine, sono tanto più numerosi quanto maggiore è il numero degli atomi di carbonio esistenti nella molecola del sale stesso.

Pisa. R. Università. Dicembre 1880.

(1) Azione del calore sopra la mescolanza di isobutirrato e formiato di calcio. Atti della Società toscana di Scienze Naturali, Vol. IV. p. 190.

Fra i metalloidi quello che riesce più difficile di classificare per il modo tutto speciale di comportarsi, e non ostante le numerose analogie che tendono a farlo rientrare nel gruppo degli alogeni, è certamente il fluore. Pertanto e allo scopo di accumular fatti che potessero servire a meglio stabilire la funzione chimica di questo importante elemento, è da più anni che mi sono proposto d'intraprendere un'accurato studio dei composti organici di esso. Pochi sono infatti i composti organici fluorurati fin'ora conosciuti, e credo si limitino a taluni fluoruri alcoolici mal definiti, ad un acido fluobenzoico ed a pochi derivati dell'acido fluobenzolsolforico, fra i quali non presentandosi nessun caso d'isomeria, ho creduto importante d'intraprendere il mio studio appunto dal confronto di alcuni isomeri, ed ho perciò cominciato, insieme al mio preparatore signor Vincenzo Oliveri, dal preparare i tre acidi fluobenzoici previsti dalla ipotesi di Kekulé. Riserbandoci a pubblicare in seguito coi necessari dettagli il nostro lavoro, accennerò soltanto ai risultati principali ottenuti.

Come è noto l'acido fluobenzoico conosciuto fin'ora, fu preparato nel 1870 da Schmitt e Gehren (1) per l'azione dell'acido fluoridrico sull'acido diazoamidobenzoico di Griess, ed è stato da tutti considerato come appartenente alla serie meta (1,3) e corrispondente all'acido clorobenzoico fusibile a 153°.

Or noi volendo ottenere l'isomero della serie para (1,4) siamo partiti dal nitrotoluene solido, lo abbiamo trasformato in acido nitrodracilico, quindi in amido ed in diazoamidodracilico e finalmente abbiamo decomposto questo con acido fluoridrico nel modo indicato da Schmitt e Gehren; abbiamo così ottenuto un acido ben cristallizzato, che con nostra meraviglia, oltre a possedere la composizione dell'acido fluobenzoico, coincideva quasi perfettamente nel punto di fusione, nei sali ed in tutte le proprietà con l'acido fluobenzoico di Schmitt e Gehren. Su questo fatto a prima vista assai strano abbiamo attirato l'attenzione dell'illustre prof. A. W. Hofmann che si trovava a Palermo nel mese di aprile dello scorso anno.

(1) Jahresb. d. Ch. 1870. p. 687.

In seguito, per procedere con sicurezza nelle nostre indagini, abbiamo ripetuto le esperienze di Schmitt e Gheren per avere in mano un poco del loro acido e compararlo col nostro, e perciò partendo dall'acido amidobenzoico ordinario, che abbiamo comprato da Kallibaum di Berlino e che ci siamo assicurati che si trasformava quasi integralmente in acido metaclorobenzoico fusibile a  $153^{\circ}$ , abbiamo ripreparato l'acido metafluobenzoico. Con nostra meraviglia però in questo caso in cui ci attendevano l'acido fusibile a  $182^{\circ}$ , abbiamo ottenuto un acido fluobenzoico nuovo, fusibile a  $123^{\circ}$ . In vero non sappiamo come spiegarci questo fatto per dare una plausibile ragione dell'equivoco in cui sono caduti Schmitt e Gehren; giacchè, per loro giustificazione, non vale nemmeno l'osservazione fatta in questi ultimi anni, che l'acido nitrobenzoico ordinario e quindi i derivati da esso ottenuti, siano il miscuglio dei tre isomeri, poichè secondo le esperienze di Griess l'isomero della serie para entra in tale miscuglio in piccolissima porzione e non è quindi presumibile che trasformando il miscuglio nei fluoroderivati si disperda l'isomero che deve formarsi in maggior copia.

Checchè ne sia dalle nostre esperienze risulta:

a) Che l'acido fluobenzoico fusibile a  $182^{\circ}$ , ottenuto da Schmitt e Gehren e considerato come *meta*, appartiene invece alla serie *para*, e si ottiene dall'acido amidodracilico;

b) Che l'acido metafluobenzoico, cioè il nuovo acido da noi ottenuto, è fusibile a  $123^{\circ}$ . Di esso abbiamo fin' ora preparati i sali calcico e baritico che ambedue cristallizzano con  $3H_2O$  e l'etere metilico liquido bollente a  $192-194^{\circ}$ .

c) Che a giudicarne dagli esempi fin' ora conosciuti i composti fluorurati si fondono a temperatura più bassa dei corrispondenti composti clorurati. Infatti l'acido fluobenzoico fusibile a  $182^{\circ}$  non corrisponde più all'acido metaclorobenzoico fusibile a  $153^{\circ}$ , ma al paraclorobenzoico fusibile a  $236^{\circ}$ ; all'acido clorobenzoico fusibile a  $153^{\circ}$  corrisponde invece l'acido fluobenzoico fusibile a  $123^{\circ}$ .

In quanto al terzo isomero acido fluobenzoico, cioè a quello corrispondente all'acido antranilico, abbiamo incontrato delle difficoltà maggiori per la sua preparazione, ma in questi ultimi tempi siamo riusciti ad ottenerlo ed anch'esso fonde a temperatura più bassa del corrispondente acido clorurato.

Colgo questa occasione per far cenno, prescegliendola da altre esperienze che ho in corso sui composti organici del fluoro, di una esperienza degna d'interesse che ho fatto insieme al signor F. Canzoneri, tentando di preparare l'acido fluoroacetico per doppio scambio

fra l'acido cloroacetico ed il fluoruro di argento. Quando si mischiano soluzioni, anche molto diluite, di fluoruro di argento e di acido monocloroacetico, si forma immediatamente un precipitato cascoso bianco, che lasciato in seno al liquido diventa cristallino e che abbiamo riconosciuto per cloroacetato di argento puro: in soluzione si rinviene acido fluoridrico libero. Ha dunque luogo un doppio scambio semplicissimo, dovuto principalmente alla debolissima acidità dell'acido fluoridrico. In modo simile infatti si comporta l'acido acetico, sicchè crediamo che i precipitati che nelle soluzioni di fluoruro di argento si ottengono, secondo Gove, con l'acido cianidrico acquoso e con una corrente di anidride carbonica, siano similmente il cianuro ed il carbonato di argento. Una esperienza preliminare conferma per quest'ultimo caso la nostra supposizione; sicchè l'acido carbonico che dal carbonato argentario viene spostato dall'acido fluoridrico, sposta alla sua volta quest'ultimo dalle soluzioni di fluoruro.

Io mi propongo di continuare lo studio non facile dei composti organici fluorurati e di estenderlo per quanto i mezzi non comuni ch'esso richiede, me lo permetteranno.

#### **Sopra alcuni cloroderivati del diisopropilchetone**

**di G. A. BARBAGLIA e P. GUCCI.**

La sostituzione nel diisopropilchetone di tre atomi d'idrogeno con altrettanti atomi di cloro è cosa facilissima quando però si avverta ad alcune precauzioni che andiamo ad esporre.

In 120 gr. di isopropilchetone, separato colla distillazione frazionata (dai 120° ai 130° C.) dal liquido proveniente dalla decomposizione ignea dell'isobutirrato di calcio, previamente essiccato sul cloruro di calcio e mantenuto ben freddo mediante una mescolanza frigorifera di ghiaccio e sal comune, venne fatto percorrere a bolla a bolla e per otto ore di seguito una corrente di cloro secca fino quasi a rifiuto, ovverosia fino a che il liquido aveva assunto colore giallo paglierino sbiadito. A questo punto il liquido venne neutralizzato con acqua e marmo, indi separato dalla soluzione acquosa, asciugato sul cloruro di calcio, distillato, e si trovò che la quasi totalità del diisopropilchetone, era trasformata in un liquido incolore di odore misto di canfora e trementina aggradevole anzichè

no. La porzione raccolta fra i  $141^{\circ}$  ed i  $142^{\circ}$  C. è monoclorodiisopropilchetone e ciò è stato confermato, dalla analisi elementare.

Infatti gr.0,509 di liquido fornirono gr.0,412 di  $H_2O$  e gr.1,055 di  $CO_2$ .

Inoltre gr.0,6885 dello stesso liquido scaldati in tubi chiusi con acido nitrico e nitrato di argento (metodo Carius) fornirono gr.0,6476 di AgCl.

Donde il rapporto centesimale:

	teoretico dedotto dalla formola	esperimentale
	$C_7H_{13}ClO$	
C	56,565	56,48
H	8,754	8,99
Cl	23,906	23,25
O	10,775	—

Per clorurare maggiormente il diisopropilchetone trovammo opportuno di far agire il cloro secco nel liquido mantenuto freddo non più con una mescolanza di ghiaccio e sale, sebbene in un bagno d'acqua che veniva continuamente ricambiata. Ben presto il liquido assunse il color giallo paglierino che coll' andar del tempo si fece sempre più intenso e quando emetteva molti fumi di acido cloridrico e non scioglieva quasi più cloro lo neutralizzammo come nel caso precedente con marmo ed acqua. Dopo di che decantato il liquido dall'acqua ed essiccato sul cloruro di calcio, venne frazionato colla distillazione. Esso non conteneva quasi più monocloroderivato, essendochè le prime porzioni distillarono a  $150^{\circ}$  all'incirca. Dai  $175^{\circ}$  ai  $176^{\circ}$  C raccogliemmo tanto liquido che equivaleva a quasi una metà del primitivo. È incolore di odore di trementina più schietto del monocloroderivato, per altro alquanto meno aggradevole. I risultati dell'analisi elementare conducono alla formola  $C_7H_{12}Cl_2O$ .

Infatti gr.0,6894 di liquido fornirono gr.0,4094 di  $H_2O$  e gr.1.1602 di  $CO_2$ .

Inoltre gr.0,6265 dello stesso liquido fornirono gr.0,969 di AgCl.

Donde il rapporto centesimale:

	teoretico dedotto dalla formola	esperimentale
	$C_7H_{12}Cl_2O$	
C	45,90	45,89
H	6,50	6,59
Cl	38,79	38,26
O	8,81	—

Il corpo è quindi *diclorodiisopropilchetone*.

Per sostituire il terzo atomo di idrogeno abbiamo trovato necessario di far agire il cloro secco sui vapori di chetone del pari essiccato. A tale oggetto abbiamo messo 150 gr. di liquido in una storta tubulata munita di apparecchio a ricadere, il quale liquido venne mantenuto continuamente alla ebollizione e sotto la corrente di cloro per venti ore all' incirca ; fino a che , cioè ebbe assunto un colore nero inchiostro. Dopo di che agitato con acqua e marmo, indi separato dalla soluzione acquosa sovrastante, essiccato sul cloruro di calcio e distillato incominciò a dare i primi vapori a 180° C. La porzione separata da' 225 ai 230° C, che in volume corrispondeva all'incirca ad una terza parte del liquido primitivo, venne frazionata di nuovo e dai 228° ai 229° C raccogliemmo un liquido incolore di odore che richiamava ancora un poco quello dei due cloroderivati precedentemente descritti, ispirato però irrita fortemente le fauci provocando tosse. È avido alquanto di umidità e , se non è stato ben bene lavato con carbonato di sodio, assume col tempo un colore oscuro come di affumicato che è dovuto ad una parziale resinificazione del chetone.

L'analisi elementare eseguita sulla porzione di liquido previamente lavato con acqua resa alcalina con un po' di carbonato di sodio e distillata dai 228° ai 229° C, diede risultati che conducono alla formola  $C_7H_{11}Cl_2O$ .

Infatti gr.0,7991 di liquido fornirono gr.0,362 di  $H_2O$  e gr.1,132 di  $CO_2$ .

Inoltre gr.0,5191 dello stesso liquido fornirono gr.1,015 di  $AgCl$ .  
Donde il rapporto centesimale:

	teoretico dedotto dalla formola $C_7H_{11}Cl_2O$	esperimentale
C	38,63	38,62
H	5,05	5,06
Cl	48,47	48,37
O	7,85	—

Abbiamo cercato di far agire il cloro in eccesso, per un tempo più lungo sui vapori di chetone ed anche sui precedentemente descritti cloroderivati affine di ottenere il tetra e, se era possibile, anche altri derivati clorurati superiori, ma pur troppo dobbiamo confessare di non essere riusciti , principalmente perciò che , quando

l'azione del cloro è arrivata ad un certo punto, l'acido cloridrico che si forma, carbonizza l'intera massa liquida, riducendola come catrame.

Ciò malgrado la si agitò con dell' acqua e questa assunse una debolissima reazione acida, quindi vi si aggiunse carbonato di sodio fino a decisa reazione alcalina ed il tutto si distillò con una corrente di vapore d'acqua. Il liquido giallognolo raccolto, separato dall'acqua ed essiccato incominciò a dare vapori a  $185^{\circ}$  C e la temperatura durante la distillazione andò sempre gradatamente elevandosi sino a  $232^{\circ}$ . A questo punto la massa si decompose sviluppando colossali quantità di fumi bianchi di acido cloridrico commisto a vapori di altra natura e trasformandosi in una massa catramosa. Il termometro durante codesta decomposizione oscillò sempre dai  $225^{\circ}$  ai  $232^{\circ}$  C. Anche il liquido nero rimasto nel pallone, che cioè, non è stato trasportato via dalla corrente di vapore d'acqua, e dalla quale speravamo di estrarre composti più ricchi di cloro, trattato nell'istesso modo, diede presso a poco eguali risultati, cioè a dire incominciò a distillare verso i  $200^{\circ}$  C, a dar fumi a  $215^{\circ}$  C, che grandemente andarono aumentando fino verso ai  $232^{\circ}$  C, ed in fine si trasformò prontamente nell' istessa massa catramosa e spingendo la temperatura più oltre, assunse l'aspetto di vero carbone.

Pisa. R. Università. Dicembre 1880.

---

#### **Azione del solfo sulle aldeidi:**

**di G. A. BARBAGLIA.**

---

Nessuno, ch'io sappia, ha fino ad ora fatto agire il solfo sulle aldeidi. Scopo precipuo di queste mie ricerche si è di determinare se, ed in quali condizioni, l'aldeide valerica ed il solfo ponno reagire fra loro, se o meno cioè dalla loro mutua azione ponno nascere prodotti di addizione come l'acido solfovalerico  $C_5H_{10}OS$  e il solfuro di aldeide valerica  $C_{10}H_{20}O_2S$ , ovvero prodotti di sostituzione come l'aldeide solfovalerica  $C_5H_{10}S$ , ovvero ancora prodotti di altra natura. Perciò ho scaldato ad elevata temperatura in tubi di vetro chiusi alla lampada i due corpi presi a proporzioni diverse. Ora a  $150^{\circ}$  C non avvenne fra i due corpi nessuna reazione chimica, l'aldeide si limitò a sciogliere il solfo per riabbandonarlo quasi del tutto col raffredda-

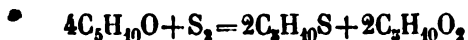
mento e cristallizzato nella conosciuta forma prismatica ; a 200° C invece la reazione ebbe luogo, ma assai lentamente; a 250° essa si compì in un tempo brevissimo che oscillò da sei ad otto ore.

Ho scaldato 25 p. di aldeide (ebollizione 93°-94° C) con 9 p. di solfo a 250° e per otto ore di seguito. Nel tubo raffreddato non si conteneva più traccia di solfo libero; il liquido era di colore rosso sì da sembrare bromo. Col riposo però si divise in due strati distinti dei quali il superiore era debolissimamente tinto in paglierino, ed a menisco concavo (il che significa che bagna le pareti del tubo) ed arrossava fortemente la carta reattiva di tornasole; l'inferiore invece, che era il maggiore ed aveva all'incirca un volume venti volte maggiore del primo, era rosso ed a menisco convesso e pressochè neutro ai reattivi colorati. Aprendo il tubo alla punta affilata ne esce quantità piuttosto grande di un gas che aveva tutta l'apparenza di solfido idrico commisto ad altre sostanze.

Sottoponendo tutta la massa liquida alla distillazione frazionata la quantità di solfido idrico che si sviluppò fu colossale; le prime porzioni di liquido si raccolgono a 85° C, e dai 90 ai 115° C e dai 160° ai 185° C il termometro segna maggiore stabilità ; verso i 200° C la massa si rigonfia grandemente subendo una tumultuosa decomposizione chimica tanto che è mestieri di sospendere la distillazione ed il liquido nero residuo nel pallone col raffreddamento si solidifica in una massa nera a frattura concoide friabilissima, la quale, previamente polverizzata e mescolata con pietra pomice, scaldata ad elevata temperatura, dà abbondanti fumi giallo-rossastri che col raffreddamento si condensano in un ammasso di cristalli prismatici di colore rosso-giallastro splendenti, setacei, insolubili nell'acqua, solubilissimi invece nell'alcole e nell'etere e fusibili a 94°,5 C.

Ne darò in appresso e spero nel prossimo fascicolo , i risultati dell'analisi elementare.

Quello che ora mi importa di recare a notizia si è il fatto che il solfo alla temperatura di 200° C e meglio a 250° C può spostare l'ossigeno da una parte di aldeide e mettersi al suo posto trasformandola in *solfaldeide* e che l'ossigeno libero si porta sopra l'altra parte di aldeide per trasformarla nell' *acido* corrispondente secondo l'equazione :



la seconda fase della reazione ritengo condizione indispensabile perchè sia possibile la prima.

Il liquido dei tubi ho frazionato colla distillazione parecchie volte



di seguito raccogliendo a parte quello passato dai 110 ai 120° C e quello eziandio dai 170° ai 175° C. Quest'ultimo che presentava un odore, per altro non del tutto schietto, di acido valerianico sottoposi all'analisi elementare ed i risultati condurrebbero approssimativamente alla formola  $C_5H_{10}O_2$ .

Infatti gr.0,6375 di liquido diedero gr.0,5608 di  $H_2O$  e gr.1,375 di  $CO_2$ .

Donde il rapporto centesimale:

	teoretico dedotto dalla formola $C_5H_{10}O_2$	esperimentale
C	58,82	58,05
H	9,80	9,77
O	31,38	—

La differenza in meno così dell'idrogeno che del carbonio è da attribuirsi alla presenza di piccola quantità di composto solforato che è stata dimostrata col bruciare il liquido coll'acido nitrico e previa l'aggiunta di acqua, trattandolo poscia col cloruro di bario.

Per meglio identificare l'acido valerianico neutralizzai un'altra parte di liquido facendola bollire in pallone munito di apparecchio a ricadere con carbonato di bario sospeso nell'acqua e ciò fino alla completa cessazione dello sviluppo di acido carbonico. La soluzione acquosa, separata dall'olio sovrastante, filtrata ed evaporata fino a pellicola in parte solidificò in una massa risultante da un aggregato di piccole fogliette untuose al tatto, la quale massa, separata dalla acqua madre, asciugata fra carta bibula, quindi lavata con etere e polverizzata venne abbandonata a sè per lunghissimo tempo in un essiccatore ad acido solforico.

Ora gr.0,6805 di sale, trattati in crogiuolo di platino con acido solforico, svilupparono subito anche a freddo e distintamente l'odore dell'acido valerianico; poscia scaldati cautamente a calore moderato e per ultimo, quando tutto l'acido libero era allontanato, calcinati lasciò gr.0,4655 di solfato di bario. Donde il per cento di

	trovato	calcolato per la formola $C_{10}H_{18}BaO_4$
Bario	40,23	40,41

Non v'ha dubbio adunque che nella reazione del solfo sull' aldeide valerica si produce *acido valerianico*.

Il liquido predetto raccolto da' 110° ai 120° C, è incolore, di odore assai penetrante e molestissimo, irritante le fauci e capace persino, quando non è mescolato con molt'aria, di provocare la lacrimazione; nel caso contrario il suo odore richiama distintamente quello della cipolla; decisamente di cipolla è anche il suo sapore. Non è miscibile all'acqua che pochissimo, lo è invece in tutte le proporzioni sia coll'alcoole che coll'etere, la tensione del suo vapore è forte anche alla temperatura ordinaria, non si combina coi bisolfiti alcalini, è neutro ai reattivi colorati, però bastano pochissimi minuti di contatto coll'aria per acquistare la proprietà di arrossare la cartolina di tornasole. Il suo vapore annerisce eziandio le cartoline reattive di acetato di piombo.

L'analisi elementare, eseguita sul liquido separato colla distillazione dai 114° ai 115° C e rimasto lungamente fuori del contatto dell'aria e sulla barite caustica, diede numeri che corrispondono molto approssimativamente a quelli dedotti dalla formola  $C_8H_{10}S$ .

Infatti gr. 0,635 di esso liquido fornirono gr. 0,582 di  $H_2O$  e gr. 1,3645 di  $CO_2$ .

Gr. 0,3268 dello stesso liquido, bruciato in tubi chiusi con acido nitrico a 200° ed il liquido trattato con cloruro di bario fornì gr. 0,7375 di solfato di bario.

Inoltre gr. 0,439 dello stesso fornirono gr. 0,4102 di  $H_2O$  e gr. 0,9465 di  $CO_2$ .

Gr. 0,531 dello stesso fornirono gr. 0,4235 di solfato di bario.

Donde il rapporto centesimale :

	teoretico	esperimentale	
$C_8$	58,826	58,604	58,80
$H_{10}$	9,802	10,170	10,38
S	31,372	30,993	31,22
	— — —		
	100,000		

Nella reazione adunque insieme all'acido valerico, si produce anche aldeide solfovalerica.

Già Adolfo Schröder (1) seguendo il processo assai importante scoperto dal sig. Prof. A. W. Hofmann (2) per la preparazione delle

(1) Berliner Berichte IV (1871), 402.

(2) Monatsberichte der Berlin Accademie der Wiss. 1869 p. 665 — Berliner Berichte II (1869) 152, III, (1870) 584.

solfoaldeidi formica ed acetica e che consiste nel far agire il solfido idrico sulle aldeidi corrispondenti commiste ad acqua ottenne un aldeide sulfovalerica, solido di color bianco, cristallizzato in aghi setacei, insolubile nell'acqua e solubile nell'alcole e nell'etere, fusibile a  $69^{\circ}$  C e di un odore sommamente disgustoso e pertinace.

Come ognuno vede, la solfoaldeide valerica di Schröder è affatto diversa dalla mia. Ora se dovessimo dire quale delle due sia monomolecolare, appoggiandoci al processo seguito nella loro preparazione ed alle proprietà che ognuna di esse presenta, sarei inclinato a ritenere la mia, quantunque non l'abbia ancora sottoposta ad una determinazione di densità di vapore. A parer mio quello che è certo si è che, contrariamente alle asserzioni dello Schröder, la sua aldeide è polimolecolare e lo arguisco anche dalle sue stesse parole là ove dice: « *Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt stösst er unter Zersetzung, weisse Dämpfe von unbeschreiblichen Geruch aus.....* » Il che per me significa che nella determinazione della densità di vapore durante il riscaldamento la solfoaldeide trimolecolare si è dissociata, convertendosi in monomolecolare.

Pisa. R. Università. Gennaio 1881.

---

## Ricerche intorno ad alcuni glucosidi:

di UGO SCHIFF.

---

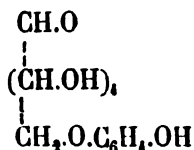
### I. Sulla costituzione dell'arbutina.

L'arctuvina di Kawalier (Ann. d. chem. 84 p. 361) è stata riconosciuta da A. Strecker (l. c. 107, p. 228) essere nient'altro di idrochinone, ed in seguito a questo fatto Strecker dava la formola  $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$  per l'arbutina. L'analisi dell'idrochinone dava i valori richiesti dalla sua formola e l'arbutina, dalla quale proveniva, fondeva verso  $170^{\circ}$ .

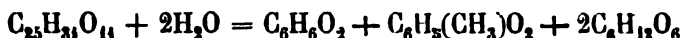
Zwenger e Himmelmann (l. c. 129, p. 207) analizzavano arbutina proveniente da Pyrola umbellata, fondente parimente verso  $170^{\circ}$  e anch'essi fecero l'analisi dell'idrochinone ottenuto per isodoppiamento del glucoside.

Dieci anni fa (l. c. 154 p. 237) descrivevo un numero di derivati dell'arbutina a seconda dei quali il glucoside deve rinchiudere

cinque ossidrili, e perciò esprimevo la sua costituzione con la formula:



Nel 1873 Hlasiwetz e Habermann (l. c. 177 p. 334) annunziavano, che l'arbutina per lo sdoppiamento, oltre all'idrochinone, dia anche del metilidrochinone a molecole eguali e che quest'ultimo sia stato trascurato da tutti i chimici che fino ad ora s'erano occupati dell'arbutina. Essi credono per ciò di dovere proporre per l'arbutina la formola  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_{11}$ , ed esprimono lo sdoppiamento mediante l'equazione:



Secondo questa formola tutte le analisi anteriori di arbutina avrebbero dato 1 all'1  $\frac{1}{2}$  per cento in meno di carbonio e pure una perdita di più decimi per cento d'idrogeno. Hlasiwetz e Habermann dicono, che soltanto in seguito ad una combustione lentissima, ed eseguita con cura particolare, essi siano giunti a valori più alti, ma essi nondimeno subiscono tuttora una perdita di 0,2 a 0,3 % di carbonio. Se tali perdite sono state subite in modo concordante da differenti analisti, allora la ragione deve essere cercata nella natura della sostanza analizzata medesima.

In primo luogo è da notarsi, che l'equazione sopracitata rinchiusa un'anomalia assai rimarchevole. Nella formazione di *quattro* molecole dei prodotti di sdoppiamento vengono assimilate, *non tre*, ma soltanto *due molecole* di acqua. Ci sono poi ancora altre differenze notevoli. L'acqua di cristallizzazione dell'arbutina fu trovata  $\frac{1}{2}$  molecola (3,2—3,6 %),  $\frac{3}{4}$  di molecola (4,7 %) ed in una preparazione Zwenger e Himmelmann ne trovarono sino a due molecole = 14,6 % di acqua.

Kawalier dice esplicitamente che l'arbutina non dia nessuna reazione coi sali ferrici, mentre ch'io aveva annunziato dieci anni fa l'arbutina colorarsi in azzurro chiaro col cloruro ferrico, reazione che ho poi trovato in tutte le preparazioni di arbutina, che in questo frattempo aveva occasione di saggiare.

Già allora quando venne pubblicata la memoria di Hlasiwetz e Habermann, i fatti precedentemente esposti mi conducevano alla

supposizione che debbono esistere due arbutine differenti, che la sostanza analizzata dai detti chimici non sia stata una sostanza unica, ma una mescolanza di arbutina normale e di metilarbutina. Non disponeva in quel tempo di nessun materiale adatto a fornire la prova per quella mia supposizione. Il preparato, che aveva servito alle mie ricerche del 1870 era una sostanza unica, la quale nelle sue proprietà corrispondeva sensibilmente a quella di Zwenger e di A. Strecker. Soltanto al principio del 1879, sistemando alcuni preparati vecchi del laboratorio di Torino, trovava dei residui di una preparazione di arbutina, che si prestavano al mio scopo. Mentre ch'lo stava occupandomi di questo lavoro, la mia attenzione fu richiamata a ciò, che già Fittig, nel suo manuale di chimica organica, emette l'opinione che l'arbutina alle volte possa forse riunire della metilarbutina. Senza dubbio Fittig si appoggia su considerazioni analoghe a quelle su esposte.

I residui provenivano da una preparazione di arbutina eseguita sotto Piria ed il preparato si trova tuttora nella collezione del laboratorio di Torino. Era un pò più di 20 gr. di una massa quasi nera, voluminosa, ed intieramente solubile nell'acqua. Alla soluzione fu aggiunto un poco di acetato tripiombico e quindi si spiombava coll'idrogeno solforato. Questa operazione ripetuta per due volte abbandonava una soluzione poco colorata, che si sottoponeva ad una cristallizzazione frazionata sistematica. Essa non può essere conseguita mediante lenta evaporazione a temperatura ordinaria. In questo caso la soluzione rimane soprasatura e dopo qualche tempo si forma poi una ricca cristallizzazione. Meglio si fa di evaporare sempre una parte determinata del solvente e di mettere nella soluzione raffreddata un cristallo della frazione precedente. Le singole frazioni furono poi frazionate di nuovo, se le quantità disponibili lo permettevano. Da quasi tutte le frazioni si determinava la composizione, il punto di fusione e l'acqua di cristallizzazione.

*Acqua di cristallizzazione.* L'arbutina perde l'acqua, completamente a 100°, ma le ultime parti se ne vanno soltanto con estrema lentezza. Perciò si trova facilmente troppo poca acqua e quindi un eccesso d'idrogeno nell'analisi elementare. Era questo il caso nelle analisi di Zwenger e Himmelmann e probabilmente anche in quelle di Kawalier. L'acqua se ne va facilmente a 110-115° e la sostanza essiccata a questa temperatura non perde più nulla colla fusione. Non è del resto facile procurarsi dell'arbutina a proporzione costanti di acqua. L'arbutina non si scioglie in grande quantità nell'acqua ma essa vi si scioglie facilmente ed anche allo stato solido

essa condensa facilmente sopra di se l'umidità atmosferica. Dalle analisi di Strecker si calcola 3,6 % di acqua, Zwenger e Himmelmann ne trovarono il 2,99 %, mentre che  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O esige 3,2 %. Io trovai in differenti frazioni dei residui:

3,10 --- 3,18 --- 3,50 --- 3,53 --- 3,68 %

ed in due altre frazioni:

4,65 e 4,80 %

e la stessa proporzione (4,62 %) trovai pure in una preparazione, comprata da Trommsdorff circa 9 a 10 anni fa. Per  $\frac{3}{4}$  H<sub>2</sub>O si calcola 4,7 % di acqua e questa quantità corrisponde anche alle antiche analisi di Ckawalier. È già stato notato più in alto che Zwenger e Himmelmann in una preparazione trovarono 11,6 % di acqua corrispondente a 2H<sub>2</sub>O. Tutti questi calcoli si riferiscono alla formola C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>.

*Punto di fusione.* I preparati di Zwenger e di Strecker fondavano verso 170°. Tutte le frazioni ottenute dai residui, e dissecate a 115° mostravano due punti di fusione; una parte a 141-145°, ed il resto a 161-165°. Due frazioni erano completamente fuse a 159°. Le frazioni di cui gran parte fondeva al di sotto di 145° davano all'analisi tra 53 e 54 % di carbonio; le frazioni fondenti al di sopra di 160° non sorpassavano nella loro composizione il 53 % di carbonio. Il preparato antico di Trommsdorff fondeva a 165-167°. Le porzioni ricche di sostanza a punto di fusione basso si rappigliano in cristalli col raffreddamento e questi fondono poi di nuovo alla medesima temperatura. Le porzioni ricche di sostanza fondente sopra 161° mostrano invece un portamento assai singolare. Col raffreddamento esse si rappigliano in massa vetrosa affatto trasparente. Se poi si scalda di nuovo, allora la massa vetrosa, a 120-125°, diviene cristallina ed il punto di fusione si mostra poi alzato a 187°. Così si comporta anche il preparato di Trommsdorff. Ripetendosi 10 o 12 volte la fusione colla medesima prova, allora 162-163° e 186-187° si eseguono in un modo apparentemente irregolare, anche se l'operazione viene eseguita nelle medesime condizioni. I punti di fusione indicati non sono corretti, ma essi sono determinati mediante un termometro raccorciato di Geissler, per la più gran parte immerso nel liquido riscaldato.

*Composizione.* Le porzioni analizzate erano libere di cenere; le porzioni rinchiudenti cenere non furono analizzate. Ad ogni analisi

serviva 220 a 270 mgr. di sostanza dissecata a 115-120°. Le analisi furono del resto eseguite esattamente col medesimo metodo, così che esse sono strettamente confrontabili fra di loro. I risultati sono riasunti nei seguenti quadri :

frazione	sotto frazione	C %	H %	H <sub>2</sub> O %	punto di fusione
I-a		53,40	6,17	3,18	
I-b		53,36	6,13	3,68	parte a 143°, il resto 158-159°
	1	54,08	6,11		molto a 142°, resto a 162°
	2	53,52	6,09	3,10	detto
	3	53,15	6,01		
	4	53,17	6,10	4,65	
II	1	52,98	6,00	3,53	Porzione principale. poco sotto 150°, resto a 163-164°
	2	52,95	6,06		per lo più a 160°
III		53,66	6,14	3,50	molto a 143°, poco a 160°
IV		—	—	4,80	parte 144°, parte 160° conteneva cenere

Nel preparato Trommsdorff trovai 4,62 % di acqua. L'analisi delle frazioni dava i seguenti risultati :

frazione	C %	H %	punto di fusione
I.	53,06	5,89	poco a 160°, resto 166-167° la 2ª volta a 187°
II.	52,90	6,02	165° poi 186-187° aghi lunghi 2-3 cm.
III-a.	52,90	5,99	
III-b.	52,97	6,03	160° poi 187°,5
IV.	52,95	5,99	165° poi 187°,5 lunghi aghi splendenti

Nel confronto di queste due serie di analisi si vede subito che l'ultima si riferisce ad una sostanza fisicamente e chimicamente omogenea, mentre che nella prima serie la composizione ed i punti

di fusione accennano una sostanza mista. Ora si calcola per le seguenti formole:

	arbutina $C_{12}H_{16}O_7$	metilarbutina $C_{43}H_{48}O_7$	Hlas. e Haberm. $C_{25}H_{31}O_{11}$
Carbonio	52,94	54,54	53,74
Idrogeno	5,89	6,30	6,10
Ossigeno	41,17	39,16	40,16

Esiste dunque come individuo chimico bene caratterizzato una sostanza alla quale spetta la formola fino ad ora ammessa dell'arbutina normale. In istato puro e libera della seconda sostanza che alle volte l'accompagna, l'arbutina normale cristallizza in magnifici aghi setacei di 2 a 3 cm. di lunghezza, i quali essiccati a 115-120° fondono poi a 165-166°.

Tra tutte le analisi esistenti e quelle ora da me comunicate di arbutina, non c'è che una sola (frazione III) che corrisponde bene alla formola  $C_{25}H_{31}O_{11}$ , ma dall'altra parte aveva una frazione (sotto frazione 1), che dava più del 54 % di carbonio. A giudicare dal doppio punto di fusione, tutte queste frazioni sono mescolanze di arbutina normale con una sostanza, che le rassomiglia moltissimo e la quale senza dubbio, è metilarbutina, essendo che si forma anche del metilidrochinone per lo sdoppiamento. È richiesta per le seguenti mescolanze dei due corpi indicati:

2 mol. di arbutina per 1 mol. di metilarbutina	53,47 % C.
3       "       per 2       "       "	53,57       "
1       "       per 2       "       "	54,01       "

Tra questi limiti si muovono le arbutine miste analizzate da Hlasiwetz e Habermann e quelle ora da me ottenute dai residui.

Con alcuni di queste porzioni eseguiva lo sdoppiamento, in quanto me lo permetteva il materiale disponibile. Gli esperimenti furono fatti dietro le prescrizioni di Hlasiwetz e Habermann e l'idrochinone fu separato dal suo derivato metilico mediante la benzina, in cui quest'ultimo si scioglie facilmente ed in grande quantità, mentre che l'idrochinone vi è assai poco solubile. Coll'arbutina contenente 52,9 % C e fondente a 165° non otteneva che poco residuo dello estratto benzinico, troppo poco per verificare se sia metilidrochinone. Due porzioni di arbutina invece dei residui davano discreta quantità di metilidrochinone, all'incirca la metà in peso dell'idrochinone rimasto insolubile nella benzina. Anche il glu-



cosio di queste porzioni fu preparato allo stato cristallino per provare che non vi sia più nessun'altra sostanza.

Dopo questi sperimenti mi rimanevano ancora sette grammi all'incirca di arbutine miste, colle quali provai un'altro frazionamento allo scopo di preparare la metilarbutina pura o quasi pura, ma ottenni sempre di nuovo frazioni del medesimo tenore in carbonio e mostranti due punti di fusione. Il derivato metilico dell'idrochinone si mostra assai più solubile negli idrocarburi e negli alcoli ed eteri che non l'idrochinone. Nella molecola più complessa del glucoside invece la sostituzione metilica non effettua nessuna grande influenza riguardo alla solubilità.

Arbutina e metilarbutina si mostrano egualmente poco solubili nell'etere, nella benzina, nel cloroformio, negli eteri del petrolio e nel solfuro di carbonio e non poteva perciò riuscire in nessuna separazione netta mediante questi solventi. Anche tentativi di separare mediante parziale fusione la parte fusibile a 142-143° non davano nessun risultato pratico, perchè si forma una poltiglia dalla quale la parte liquefatta non si separa. La preparazione della metilarbutina pura spetterà dunque al chimico, che per felice combinazione si troverà in possesso di più grande quantità di materiale adatto. La porzione più ricca in carbonio (54,08 %) fondeva per la maggiore parte a 142° e questa cifra sarà assai prossima al punto di fusione della metilarbutina.

Era facilmente da supporre che fosse una arbutina mista anche la preparazione della collezione torinese, dalla quale derivano per l'appunto i residui. Pregai il Dr. Cesare Schiaparelli di esaminare in questo riguardo la detta preparazione, determinando il punto di fusione della sostanza disseccata a 115-120°. Essa mostra di fatti i due punti di fusione 142° e 162-163°. Col raffreddamento si rappiglia in massa vetrosa, che diviene poi cristallina a 120-125° e fonde la seconda volta per la maggior parte verso 160°, ma una parte soltanto sopra 180°. A seconda di questo portamento il preparato pare essere molto meno ricco di metilarbutina, che non lo sono i residui. Anche il preparato analizzato da Hlasiwetz e Habermann sembra essere una seconda cristallizzazione proveniente da una preparazione in grande. Si può porre la questione se le piante, che rinchiudono arbutina, rinchiudono sempre anche della metilarbutina o se quest'ultima nasce soltanto in circostanze particolari. È questo uno dei numerosi quesiti che la chimica attuale pone ad una ventura chimica fisiologica delle piante.

L'arbutina si scioglie facilmente in una soluzione metil-alcoolica

di potassa caustica. Trattando tale soluzione con ioduro metilico si potrà senza dubbio ottenere la metilarbutina. Ma tale preparazione avrà un interesse soltanto per chi nel seguito avrà l'occasione di potere confrontare il composto così ottenuto colla metilarbutina naturale.

## II. *Intorno ai derivati acetilici dell'esculina e dell'esculetina.*

La sintesi dell'umbelliferone fu effettuata da Tiemann e Lewy (Berichte 1877, p. 2218) e Tiemann e Reimer (l. c. 1879, p. 998) provavano nel seguito, che l'umbelliferone sintetico è identico con quello già ottenuto dalla resina di galbano. In una memoria sulla costituzione dell'esculina (Ann. d. Chem. 161, p. 71) aveva dato delle formule, a seconda delle quali appariva, come ossiumbelliferone. Oggi che la costituzione dell'umbelliferone è stabilita mediante la sintesi, sembra necessario di esprimere la sua correlazione coll'esculetina in maniera differente di quella, ch'io aveva tentato dieci anni fa, ritenendo però sempre essere l'esculetina un ossiumbelliferone. Da più anni e partendo da altro punto di vista era già giunto alla convinzione, che la costituzione in allora da me sviluppata per l'esculetina, non vi poteva più essere applicata. Le ricerche degli ultimi dieci anni hanno insegnato che i composti aromatici più ricchi di carbonio forniscono nel trattamento cogli alcali caustici dei derivati, in cui le catene laterali, legate mediante carbonio al nucleo benzinico, si trovano in numero eguale di quel che si trovano nella sostanza originale sottoposta al trattamento cogli alcali. L'esculetina che in quel modo fa nascere dell'acido protocatetico non poteva dunque rinchiudere che una sola catena laterale carbonica, e non tre come allora aveva ammesso ed il gruppo dicarbonico che esce in forma di acido ossalico deve perciò essere rinchiuso in questa medesima catena laterale.

Partendo da tali considerazioni aveva di nuovo dosata la quantità di acetile nell'antica mia preparazione di acetesculetina, trattandola colla magnesita. Giunsi a valori tra i 43 ed i 44 per cento, come essi già dieci anni fa mi avevano condotto alla formola di un derivato triacetico, che richiede il 49,5 % di acetile.

Con questo però non va d'accordo una osservazione recente di Libermann e Krietsch (Berichte 1880, p. 1590), secondo la quale l'acetesculetina decomposta mediante l'acido solforico fornisce il 67 % di esculetina, ciò che corrisponde ad un derivato diacetico che richiede il 67,9 % di esculetina. Mi spetta di mettere d'accordo la

contraddizione fra questi dati analitici. La contraddizione si spiegherebbe senz'altro se l'esculetina fosse capace di formare un composto magnesico solubile ed ho trovato che essa di fatti si comporta in questo modo.

Quando per un giorno si scalda a ricadere una sospensione acquosa di esculetina aggiunta di magnesia in eccesso, allora si forma una soluzione di difficile filtrazione e di colore ranciato scuro. Sul filtro, accanto all'eccesso di magnesia, rimane un prodotto di scomposizione scuro dell'esculetina. Il filtrato rapidamente evaporato a b. m. abbandona un composto di colore giallo scuro, il quale, decomposto coll'acido cloridrico, ripristina dell'esculetina e nel filtrato si trova del cloruro magnesico. Due preparati disseccati a 120-125° davano:

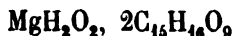
20,8 e 22,6 % di MgO

questi valori non corrispondono ad una formola semplice. Il composto  $C_8H_8O_4, MgO$  richiederebbe 18,4 % MgO e sembra perciò frammiscelato un composto più ricco in magnesia, forse glicolato magnesico, che rinchiude il 23 % di MgO. La decomposizione di una diacetilesculetina mediante la magnesia dovrebbe dunque portare in soluzione almeno 2MgO. Se in cinque dosamenti antichi ed in due più recenti trovava sensibilmente  $1 \frac{1}{2}$  MgO, allora questo si spiega col fatto, che la metà della esculetina od i suoi prodotti di decomposizione vengono ritenuti dall'eccesso di magnesia.

L'esculina scioglie la magnesia ancora più facilmente. La mescolanza scaldata alcune ore a ricadere fornisce una soluzione di colore rosso e molto fluorescente, la quale evaporata lentamente sull'acido solforico abbandona un composto magnesico cristallino. Evaporata più rapidamente a b. m. si ottiene un residuo giallo, facilmente solubile nell'acqua. La soluzione aggiunta di acido acetico depone di nuovo l'esculina. Due preparati disseccati a 120° rinchiudevano:

5,2 e 5,5 % di MgO

corrispondente ad un composto:



il quale in 100 parti rinchiude 5,4 MgO.

Se dunque l'acetesculina secondo Liebermann e Krietsch è un derivato pentacetico, allora la sua decomposizione colla magnesia dovrebbe portare in soluzione 3MgO. I miei dosamenti antichi con-

dussero a  $2 \frac{3}{4}$  MgO; ma io ho ora provato direttamente, che l'eccesso di magnesia ritiene anche in questo caso una parte della esculina (1).

Gr. 1,134 di esculina anidra, scaldati con un eccesso di magnesia e con poca acqua, davano 1,161 di composto magnesico dissecato a 120 ossia il 102,4 per cento, mentre che la formola sopracitata richiede il 108,5 per cento.

Quando l'acetesculina viene sciolta in molt' acqua (circa in 150 parti) e quando la magnesia viene aggiunta a poco per volta per non aggiungervene che un piccolo eccesso, allora la soluzione filtrata dopo due ore di riscaldamento conduce a dei risultati quasi esatti, perchè in quel modo le sorgenti d'errore sono ridotte ad un minimo. Tre dosamenti, eseguiti in questo modo davano i seguenti valori:

	acetesculina	pirofosfato	magnesia
I.	0,700	0,423	0,1525
II.	0,500	0,309	0,1113
III	0,477	0,287	0,1034

La media di queste tre determinazioni corrisponde sensibilmente a 3MgO per una molecola di pentacetesculina  $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)_5O_9$ .

Il composto ottenuto mediante l'azione del cloruro di benzoile sull'esculina è dunque esso pure un derivato pentabenzoico o non essabenzoico. Questi due corpi rinchiudono la stessa proporzione d'idrogeno e non differiscono nel carbonio che per 0,9 %.

Il prodotto principale dell'azione dell'anilina bollente sull'esculetina è un corpo di assai difficile purificazione e non fu finalmente ottenuto che in forma di una polvere bruna, ma l'analisi di differenti preparati mette fuori di dubbio che nell'esculetina entrano due residui di anilina e che l'anilide ha la composizione



Furono trovati i valori seguenti :

							calcolato
C	75,6	76,4	76,5	76,7	76,9	77,2	76,9
H	4,95	5,4	5,5	4,9	4,9	5,1	4,9.

(1) Quanto all'acetato magnesico ho provato già molti anni fa che esso non viene ritenuto dall'eccesso di magnesia. Dall'altra parte la magnesia nella soluzione allungata dell'acetato magnesico non è più solubile che nell'acqua pura.

Fu poi dosato il platino in quattro differenti cloroplatinati e si giunse a valori che corrispondono bene alla formola :



	trovato				calcolato
Platino	18,2	18,5	18,66	18,7	18,5

Il prodotto principale dell'azione dell'anilina bollente sull'esculetina è una trianilesculina



per la quale fu trovato:

				calcolato
C	69,2	70,0	70,2	70,1
H	5,8	5,6	5,4	5,5

Anch'essa forma un cloroplatinato



	trovato		calcolato
Platino	13,2	13,4	13,0

Del resto l'anilina entra in questi composti in parte in forma di vera anilide e colle vedute che oggi si può avere intorno alla costituzione della esculetina e dell'esculina non si può più ammettere che tutti questi residui di anilina accennino a dei gruppi aldeidici.

Con ciò che precede aveva unicamente lo scopo di spiegare le apparenti contraddizioni tra i risultati ottenuti mediante due metodi analitici differenti. Non intendo entrare in ciò che la formazione di sali magnesiaci e di anilidi può oggi insegnare intorno alla costituzione dell'esculina e dell'esculetina, essendo che questa questione rientra nei limiti delle ricerche intraprese da Liebermann e Krietsch.

### III. *Sdoppiamento di glucosidi mediante sovrascaldamento.*

Zwenger (1854) ha osservato che l'esculina, dissecata a  $110^\circ$ , ritiene tuttora dell'acqua, che si elimina soltanto alla temperatura di fusione. L'acqua ritenuta a  $110^\circ$  si calcola per la formola  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_9$ , secondo Zwenger al 5 per cento. Tale portamento fu allora negato

da Rochleder, la cui esculina era anidra, se essa *per più giorni* fu disseccata a 100°. Ma più tardi (1863) lo stesso Rochleder descrisse esculina, la quale disseccata a 115°, perdeva poi ancora  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O alla temperatura della fusione. In questo modo si comportava anche una esculina che, dieci anni fa, mi serviva per la preparazione dei derivati acetilici sopra indicati. In una boccia chiusa a tappo di sughero, la quale del resto non sarà stata aperta da otto anni, se ne trovava ancora una piccola quantità nella collezione del laboratorio fiorentino, però disgregata in una polvere giallastra e finissima. Un tentativo di dosare con questa quantità nuovamente l'acqua falliva per la circostanza, che la temperatura della stufa saliva inaspettatamente molto al di sopra di 200° per via di un aumento nella pressione del gas. La massa fusa si rappigliava cristallina ed il colore bruno giallastro accennava al principio di una decomposizione. Ma anche in queste condizioni la perdita in peso non era che del 9,9 per %, mentre che per C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>·2H<sub>2</sub>O si calcola l'acqua al 9,6 p. C. Una esculina analizzata ultimamente da Liebermann e Krietsch conteneva, come quella prima di Rochleder, soltanto 1  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. Sembra dunque che l'esculina può cristallizzare con 1  $\frac{1}{2}$  e con 2H<sub>2</sub>O.

L'esculina sovrascaldata trattata con poca acqua fredda, in parte vi si scioglieva facilmente. La soluzione evaporata sopra acido solforico abbandonava una massa vetrosa colore d'ambra, che si comportava come glucosane. La parte meno solubile nell'acqua era cristallina e si dimostrava essere dell'esculetina pura. Si aveva dunque uno sdoppiamento quasi completo dell'esculina senza intervento di acqua secondo l'equazione:



Un'altra preparazione di esculina scaldata a 230° si comportava nel medesimo modo e già Zwenger aveva osservato che l'esculina scaldata al di là del suo punto di fusione contenesse dell'esculetina. I miei due preparati di esculina avevano il punto di fusione di 204,°5 e 205°, dunque molto al di sopra dei dati che si trovano nella letteratura.

**Florizina.** Il preparato esaminato fonde a 110° (109° Stas) in una massa opaca semifluida, la quale a temperatura più alta si rappiglia in una sostanza solida e quasi porcellanacea. Questa ultima fonde a 170-171° (158-160 Stas) in un liquido giallo limpido. Questa

sostanza trattata coll'acqua fredda, si divide in glucosane e floretina:



Con questo si rettifica una osservazione di I. Loewe (Zeitsch. f. analyt Chem. XV. p. 28) secondo la quale la florizina, scaldata per più giorni a 130°, si sdoppierebbe in floretina e glucosio ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ). Loewe cita tale portamento come una delle ragioni in favore della sua proposta di modificare le formole ora ammesse per la florizina e per la floretina. Il glucosio da lui trovato era senza dubbio rigenerato dal glucosane. È tuttora degno di attenzione che le analisi sino ad ora fatte di quei due corpi non vanno molto bene d'accordo nè fra di loro nè colle formole calcolate ed ora ammesse. Due mie preparazioni di fluoretina fondono a 253° ed a 255° mentre che Stas trovava 180°.

*Arbutina.* Possibilmente libera di metilarbutina mostra l'alzamento del punto di fusione sopra accennato, ma non si sdoppia nemmeno a 190-200°.

*Salicina.* Fonde a 201° (198° O. Schmidt). La temperatura di 120° data dal Piria nella memoria del 1843 potrebbe benissimo essere un errore di stampa. Si raggiglia cristallina, se non fu scaldata al di là del punto di fusione. Ma tenuta fusa per più ore a 230-240° sviluppa lentamente dell'acqua, si raggia poi in massa vetrosa rossastra, la quale contiene ancora della salicina, ma una parte di essa si trova sdoppiata in saliretina e glucosane. La formazione di saligenina non fu osservata.

*Elicina.* Fonde a 174° (175° Piria) ma anche a 185-190° non si forma che poca aldeide salicilica. La maggior parte si trasforma in una sostanza gialla gommosa, già osservata dal Piria. Questa sostanza si scompone sopra 240° senza entrare in fusione. Dopo essere stata scaldata a 200° l'elicina si sdoppia ancora normalmente se essa si fa bollire coll'acido solforico allungato.

Le temperature in questa nota osservate si riferiscono ad un termometro abbreviato di Geissler, che mostra nel vapore d'acqua 99°,9 a 760 mm. e col quale si trova il punto di fusione dell'antracene purissimo a 212°, quando la maggiore parte della colonna di mercurio pesca nell'acido solforico scaldato che serviva di bagno.

## IV. Una modificazione della elicina.

Quando la salicina si trasforma in elicina col metodo di Piria servendosi di acido nitrico di 20° B e tenendo conto delle precauzioni da me indicate circa 12 anni fa, allora in una giornata estiva si riesce facilmente di ricavare  $\frac{3}{4}$  della salicina adoperata in elicina cristallina e perfettamente bianca. Il resto si depone a poco a poco dalle acque madri acide in forma di due acidi nitrosalicilici isomerici, i quali, dietro le ricerche fatte insieme a F. Masino, sono identici cogli acidi che si formano nella nitrurazione dell'acido salicilico e nella decomposizione dell'indaco coll'acido nitrico allungato. Se l'elicina viene raccolta mediante la tromba aspirante, dissecata tra mattoni, quindi all'aria e poi cristallizzata dall'acqua, allora rimane quasi sempre una piccola quantità di un residuo gelatinoso bianco, insolubile nell'acqua. Una quantità di elicina, dissecata a 105-110° fu dopo un anno cristallizzata dall'alcool ed abbandonava una più grande quantità di questa materia gelatinosa, la quale lavata coll'acqua e coll'alcool, si dissecava poi in una polvere bianca, senza sapore e dell'aspetto dell'amido. Elicina pura più volte cristallizzata dall'alcool può essere dissecata a 110-115° senza far nascere quel corpo bianco insolubile. Ma se questa medesima elicina viene leggermente bagnata di acido nitrico all'un per cento, dissecata durante più giorni all'aria e poi scaldata nella stufa ad aria a 110-115°, allora una parte dell'elicina passa in quella sostanza amorfa, senza che la perdita di peso ecceda quella dell'acqua di cristallizzazione. Si elimina l'elicina inalterata lavando coll'acqua calda e poi coll'alcool parimente caldo e si giunge in questo modo ad una sostanza gelatinosa o polverulenta, perfettamente incolore, amorfa anche coll'ingrandimento di 140 diam. La sostanza dissecata nel vuoto non cede acqua a 110° e ha la composizione dell'elicina anidra. In due preparati fu trovato:

			calc. $C_{13}H_{16}O_7$
Carbonio	55,37	55,10	54,98
Idrogeno	5,65	5,69	5,63

Questo corpo mostra del resto un portamento del tutto differente di quello dell'elicina. È quasi insolubile o almeno difficilmente solubile nell'acqua, nell'alcool nella potassa fredda, nell'acido acetico, mentre che l'elicina normale vi si scioglie bene. Non si colora in giallo cogli alcali caustici. Non si combina coll'ammoniaca, mentre che l'elicina normale forma con essa una combinazione solubilissima nel-



l'acqua e nell'alcool, ma che si decompone già coll'acqua calda. La elicina amorfa si scioglie nell'anidride acetica soltanto coll'ebollizione prolungata, la normale invece facilmente già sotto 100°. L'elicina amorfa è senza azione sulla soluzione gialla della rosanilina nell'acido solforoso, l'elicina normale la decompone formando un corpo di colore porpora capace di cristallizzare. L'elicina anidra normale fonde a 174°, l'amorfa imbrunisce sopra 220° e si decompone senza fusione verso 250°. L'elicina amorfa si sdoppia ancora in glucosio ed in salicilaldeide coll'acido solforico allungato, ma per questo richiedesi una ebollizione prolungata, mentre che la normale si sdoppia con grande facilità.

Malgrado tutte queste differenze l'elicina amorfa può essere facilmente trasformata in elicina normale. L'amorfa si scioglie con facilità nell'acido cloridrico molto allungato e leggermente scaldato. una piccola parte si sdoppia, ma la maggior parte cristallizza col raffreddamento in forma di elicina ordinaria.

La sostanza gommosa gialla che si forma se l'elicina viene scaldata a 180-185° non sembra essere essenzialmente differente da quella ora descritta. Alcune piccole differenze si spiegheranno colla differenza nelle condizioni della formazione.

L'elicina amorfa non è un corpo della natura della benzoina e non si ottiene, se una soluzione alcoolica di elicina viene, anche per lungo tempo, scaldata col cianuro potassico. Sembra piuttosto trattarsi di un composto nel quale più molecole di elicina sono fra di loro concatenate mediante l'ossigeno dei gruppi (CHO), come questo si ammette per le condensazioni polimolecolari di altre aldeidi. È degno di essere notato che la molecola cristallina dell'elicina normale corrisponde già alla formola  $3C_{13}H_{16}O_7 + 2H_2O$ , che la benzoelicina e la cloroelicina furono da Piria ottenute parimente cristallizzate gelatinose e che la bromoelicina non è conosciuta che in forma amorfa.

Per quelle preparazioni di derivati dell'elicina nelle quali bisogna servirsi di elicina anidra egli è necessario di cristallizzarla prima più volte dall'acqua o dall'alcool per eliminare anche le ultime tracce di acido nitrico proveniente dalla preparazione, perchè nel disseccamento una parte non abbia a trasformarsi nella modificazione insolubile descritta in questa nota.

**Lo spettroscopio applicato alla ricerca dei colori di anilina  
introdotti nei vini rossi per sofisticazione;**

**Ricerche di I. MACAGNO.**

---

Parecchi chimici hanno tentato di applicare lo spettroscopio alla ricerca di materie coloranti introdotte per sofisticazione nei vini rossi; si conoscono alcuni tentativi fatti da Sorby nel 1869, altri di H. Vogel nel 1875 e recentemente anche Gautier dice: aver tentato risolvere il problema, ma confessa di non esserlo riuscito.

Diverse sono le ragioni, a mio credere, di questi insuccessi, cioè la difficoltà di trovare un istrumento adatto per queste ricerche, e la natura speciale della materia colorante naturale del vino (enocianina), la quale imbroglia l'osservazione spettroscopica.

Per quanto riflette lo strumento da adoperare, credo che oggidì sia scomparsa ogni difficoltà dopo che I. Browning di Londra fece conoscere e mise in commercio il suo eccellente microspettroscopio. Il nome stesso dello strumento spiega in che consista; è un piccolo spettroscopio a visione diretta munito di eccellente micrometro e di spettro di comparazione, che si applica al microscopio ordinario. Con ciò si realizza non solo il vantaggio di avere un comodo sostegno per le osservazioni di oggetti anche piccolissimi che si portano facilmente nel campo di visione, ma dovendo operare sopra liquidi coloranti sono felicemente superate tutte le difficoltà che queste osservazioni presentano. Ed invero, una volta applicato al microscopio l'apparecchio di Browning al posto dell'oculare, si può con tutta facilità e senza luce speciale illuminare e manovrare il micrometro; si possono produrre con comodità spettri di comparazione mediante una speciale fessura, avanti la quale puossi sostenere un tubicino contenente il liquido campione; si possono infine esaminare i liquidi sotto quello spessore che si vuole mediante certi vetrini speciali *porta-liquidi* consistenti in una lastra di vetro sulla quale è saldato un largo tubo troncato obliquamente, sicchè facendo scorrere la lastra sul tavolino del microscopio, convenientemente inclinato, il liquido che sta nel tubo viene a passare sotto l'obbiettivo e puossi arrestarne la corsa quando si vede comparire nel campo spettroscopico l'assorbimento caratteristico di quella data sostanza. Diversamente, se l'osservazione vien fatta entro tubi od entro cassetture rettangolari, come d'ordinario si usa, succede che lo spessore non essendo appropriato l'assorbimento ha luogo con tale intensità da mascherare molte *bande* caratteristiche. Si

può, è vero, rimediare diluendo la soluzione, ma ciò è incomodo assai e soprattutto incerto perchè bisogna procedere per tentativi. Resta quindi così eliminato quest'inconveniente gravissimo, tantochè per ricerche della natura di quelle che vado ad esporre, non occorre più darsi pensiero alcuno della intensità delle soluzioni; basta arrestarsi a quel punto in cui lo spessore che sta sotto l'obbiettivo produce quella determinata banda che si cerca, se essa non ha luogo si è sicuri che trattasi d'un altro liquido. Aumentando lo spessore, aumenta sempre l'assorbimento da una parte principalmente della primitiva banda, ma ciò non toglie di poter trovare dei punti comuni ai due assorbimenti successivi, ed è poi sempre possibile di tornare indietro e fermarsi a quel punto che corrisponde alle indicazioni date da un altro osservatore.

Tale sarebbe a mio credere una delle principali ragioni per cui non riuscirono i precedenti studii ed oltreciò conviene notare che questi furono fatti in gran parte con spettroscopii sprovvisti di micrometro, mentre solo un osservatore molto esercitato può fidarsi a giudicare senza l'aiuto d'una opportuna misurazione.

Un'altra difficoltà proviene dall'aver voluto risolvere il problema, esaminando direttamente il vino sospetto, senza procurare di eliminare prima quanto può disturbare od impedire la ricerca. Basta esaminare anche superficialmente un vino naturale allo spettroscopio per persuadersi della impossibilità di scoprirvi altre sostanze rosse, giacchè l'enocianina spegne tutto lo spettro fin oltre la *D*; copre cioè parte di quella plaga (fra *C* ed *F*) in cui le sostanze rosse o violacee possono dare d'ordinario bande di assorbimento. Se il vino è giovane; si osserva una banda ben distinta in prossimità della *D* e poscia un assorbimento che va crescendo fin quasi alla *F* per ricoprire tutto il resto dello spettro; se il vino è vecchio di due o tre anni almeno, manca la banda suddetta ma solo si osserva una sfumatura leggiera, che comincia circa dalla *D*, va crescendo verso la *F*, spegnendo tutto il bleu ed il violetto.

Più precisamente si può esprimere il fenomeno così (1):

*Vino giovane*

6050 <

5892 |

5775 |

5667 <

5060 |

∞

*Vino vecchio*

5700 <

5060 |

∞ |

(1) Volendo far a meno di figure credo si possa rappresentare gli

Bisogna dunque procurare che la enocianina venga prima eliminata o distrutta, per mettere in evidenza i caratteri delle altre sostanze che vi possono essere mescolate. Non dirò di tutti i tentativi fatti a questo scopo con vari reattivi, e di tutti gli spettri che ho dovuto esaminare e disegnare, giacchè annojerei il lettore, mi limito ad esporre i risultati ultimi ottenuti coi colori d'anilina, riserbandomi in seguito a trattare di altre materie coloranti che si aggiungono ai vini rossi, allo scopo di rafforzarne la tinta.

..

L'etere acetico, mescolato con un vino naturale di un bel rosso granato, si raccoglie prontamente alla superficie e costituisce uno strato di liquido colorato appena appena in rosso violaceo; con vini di più densa tinta si colora un pò di più, però ben difficilmente succede che con questa debole tinta questo liquido esaminato col microspettroscopio in uno degli ordinarii vetrini possa produrre un assorbimento sensibile; tutto al più si verifica un così debole appannamento da non impedire il manifestarsi di bande caratteristiche di altre sostanze rosse.

La *fucsina* e la *safranina*, che sono fra i colori d'anilina quelli più comunemente impiegati nelle sofisticazioni, si sciolgono invece in detto etere con grande facilità e quando un vino ne contiene anche pochissima dose lo strato etereo che galleggia si presenta colorato visibilmente in rosso violaceo. A parità di tinta, quando la soluzione della enocianina nell'etere acetico non è capace di mani-

assorbimenti in modo sufficiente per lo scopo che mi propongo, addottando i seguenti segni convenzionali.

Il segno < indica il raggio (espresso in lunghezza d'onda) ove comincia od ove termina l'assorbimento, i numeri posti a fianco della riga nera verticale esprimono 2 raggi fra i quali l'assorbimento raggiunge il massimo d'intensità e che caratterizzano perciò la posizione della banda. Il segno  $\infty$  significa che da quel dato lato lo spettro è interamente coperto. Così nel caso suesposto di un vino giovane si comprende subito che l'assorbimento comincia al raggio 6050 cresce fino a 5892, si mantiene massimo fino a 5775, diminuisce e si riduce quasi zero a 5667, di qui ricomincia di nuovo a crescere per raggiungere il massimo a 5080 e continua fino all'estremo *violetto* dello spettro.

Si può così anche a colpo d'occhio vedere se si tratta di una o più bande isolate, o se lo spettro risulta per gran parte assorbito; giacchè le righe verticali corrispondono alle bande, i segni < indicano i punti ove queste terminano ed il segno  $\infty$  la parte dello spettro assorbito completamente, dopo un dato raggio.

festare assorbimento alcuno, le soluzioni invece di fucsina o safranina producono bande caratteristiche visibilissime. Abbiamo cioè questi due fatti: solubilità debolissima dell'enocianina nell'etere acetico e debolissimo potere assorbente di questa soluzione, solubilità grandissima dei colori d'anilina in detto etere, il quale acquista un grande potere assorbente manifestando bande diverse a seconda della sostanza.

Anche il *violetto di metilanilina*, che si adopera per dare aspetto di vino giovane a quelli che non lo sono presenta lo stesso carattere di solubilità e manifesta assorbimenti sensibilissimi.

Nel caso in cui la soluzione eterea violacea, presentasse lo spettro dell'enocianina descritto poc' anzi, ciò proverrà indubbiamente dall'aver operato sopra vino troppo denso di colore naturale, ed allora si potrà egualmente fare la ricerca ripetendo il saggio sopra lo stesso vino diluito due o tre volte il suo volume con acqua. Nei casi ordinarii i colori d'anilina saranno sempre discernibili lo stesso; ma ammesso che per ragioni speciali non si creda di poter diluire il vino havvi un altro mezzo di separazione. Si agiti il vino con un pò di ossido idrato di piombo, mantenuto fresco sospeso nell'acqua; l'enocianina vi si combina subito quasi tutta formando un composto grigio che precipita, mentre gli altri colori restano disciolti e possono essere messi in evidenza coll'etere acetico.

..

Premessi questi fatti è facile comprendere come si debba operare. Bastano 20 a 30 centimetri cubi di vino per fare la ricerca. Si agitano con 6 a 7 cent. cubi di etere acetico, indi si lascia riposare. L'etere viene a galla e se presenta colore lo si esamina allo spettroscopio. Se si osserva lo spettro dell'enocianina, si opera come dissi poc' anzi; se esistono tracce di *fucsina*, di *safranina* o di *metilvioletto* si avrà uno di questi tre assorbimenti:

<i>Fucsina</i>	<i>Safranina</i>	<i>Metilvioletto</i>
5817<	5586<	6100<
5625	5425	5950
5525	5290	5892
5460<	5134<	5817<

Sicchè colla maggiore prontezza si può non solo svelare la presenza

d'un colore d'anilina ma determinarne la qualità nei casi più comuni.

Oltre ciò questo sistema di ricerca permette di risolvere un altro problema non meno importante per la pratica e per l'igiene. Si vendono in commercio ordinariamente col nome di *colorino* delle materie destinate a tingere in rosso i vini, le quali sono un impasto di destrina con residui diversi di fabbricazione di colori rossi e violetti di anilina. Queste materie contengono oltre la fucsina e la safranina anche il metilviolettto e sono a considerarsi assai più facilmente dannose alla salute della fucsina, perchè essendo prodotte con avanzi dell'industria possono contenere dosi non indifferenti di arsenico.

Gli assorbimenti prodotti da queste miscele non sono meno caratteristici dei precedenti; una miscela di fucsina e safranina produce un'unica banda, che è un qualche cosa d'intermedio fra quelle dell'una e dell'altra sostanza; quando poi alla fucsina od alla safranina o ad ambedue trovasi associato anche il metilviolettto, allora si formano due bande ben distinte. Eccone la posizione:

<i>Fucsina e safranina</i>	<i>Fucsina e metilviolettto</i>	<i>Safranina e metilviolettto</i>
5775<	6100<	6100<
5586	6000	6000
5490	6950  meno intensa	5892  più intensa
5325<	5850<	5850<
	5667<	5667<
	5562	5586
	5490  più intensa	5490  meno intensa
	5362<	5362<

Le due bande prodotte con miscele in cui entra il metilviolettto presentano la stessa posizione tanto colla fucsina come colla safranina, ma le loro rispettive intensità variano a seconda della miscela, il che permette di distinguerle. Ad ogni modo quando si verifica uno di questi tre spettri, si può con tutta sicurezza asserire che il vino non è stato colorito con una sola sostanza e che quindi lascia molto maggiormente sospettare circa le sue qualità igieniche.

La facilità, con cui l'etere acetico discioglie ed esporta queste materie artificialmente introdotte, ci permette non solo di esaminarle con prontezza allo spettroscopio e di determinarne la natura,

ma può fornire anche il mezzo di giudicare della loro quantità. È sempre molto facile mediante una soluzione titolata di fucsina o di safranina il produrre in un pò d'etere acetico una tinta simile a quella che questo stesso liquido ha dato nel vino in questione; anzi per agire meglio sarebbe più opportuno colorire espressamente un vino naturale con nota dose di quel colore che è stato svelato, trattare anche questo con etere acetico, e posta parità di tutte circostanze fare in modo che la tinta che si ottiene sia eguale a quella somministrata dal vino sofisticato. Così sarà facile calcolare la quantità di materia estranea aggiunta per colorire.

..

I vantaggi che questo metodo spettroscopico può presentare sui sistemi ordinarii di ricerca sono anche molto rimarchevoli. Con esso possiamo prontamente conoscere di quale sostanza si tratti, oltrecciò esso è sensibilissimo tanto per la fucsina come per la safranina, la quale ultima essendo poco solubile nell'etere solforico difficilmente si svela coi processi ordinarii, che consistono nel rendere alcalino il vino ed agitarlo poscia con etere comune, come fu proposto per la prima volta nel 1873 dal Casali.

Un vino rosso-granato chiaro addizionato di colore artificiale in modo da aumentare di un decimo l'intensità della tinta, dà una reazione marcatissima col processo spettroscopico. L'aumento di  $\frac{1}{10}$  nell'intensità del colorito è così debole, che praticamente non può presentare interesse alcuno, per ottenerlo dovetti introdurre tenuissima dose di fucsina o safranina, cioè gr. 0,80 per ettolitro di vino. Per giudicare dell'aumento di tinta dovetti servirmi d'uno dei metodi colorimetrici, giacchè ad occhio era impossibile qualunque apprezzamento. Ciò vuol dire che in pratica quando si colorano i vini si debbono adoperare dosi ben maggiori, le quali saranno sempre facilmente rintracciate anche in un vino diluito due o tre volte il proprio volume come dicevo di fare in principio di questo scritto per taluni casi particolari.

Succede però talvolta che un vino per avere semplicemente soggiornato in fusti, ove precedentemente hanno esistito vini adulterati, contenga tracce di colori d'anilina, che importa determinare e conoscere. Perciò ho fatto saggi anche per quantità debolissime e ne ebbi sempre buon risultato. Un vino contenente gr. 0,19 di detti colori per ettolitro dà ben difficilmente e solo sotto grande volume di liquido la reazione Casali, mentre collo spettroscopio si

ritrovano prontamente. Anche con dosi ancor più piccole di 5 a 6 milligrammi di fucsina o safranina per ettolitro la ricerca è stata possibile.

Debbo infine avvertire che per queste ricerche ho trovato assai preferibile la luce artificiale di una lampada a gas od a petrolio, alla luce solare. Importa sommamente in queste indagini avere una sorgente di luce d'intensità costante, diversamente, veggonsi variare le dimensioni delle bande d'assorbimento se la luce cambia, come continuamente succede durante il giorno. Oltre ciò durante i temporali, o quando il cielo è semplicemente coperto, le nubi danno spesso una qualità di luce che manifesta bande particolari nello spettro; ne ho osservate parecchie vicino alla *D*, le quali possono indurre in errore alterando i risultati. Con una luce artificiale si evitano questi inconvenienti; è vero che lo spettro contiene meno violetto ed è meno lungo, ma ciò non importa, perchè le sostanze in discorso o danno bande caratteristiche fra la *C* e la *F*, oppure assorbono tutti i raggi più rifrangibili.

R. Stazione Sperimentale Agraria. Palermo febbrajo 1881.

---

### **Ricerca del campeggio nei vini**

**per A. PIZZI.**

---

È noto come facendo bollire con acqua stillata dei truccioli di legno campeggio si ottiene un liquido d'un elegante color rosso cremisino. Se ad una parte di questa decozione si aggiunge agitando del biossido di manganese in polvere fina (g. 3 per 50 cc. di campeggio) e dopo pochi minuti di contatto si versa il tutto sopra un filtro, il liquido che passa, da rosso che era prima, si trova colorato in bruno, più o meno carico, e ciò a norma, del grado dell'intensità colorante della decozione stessa. Trattando l'anzidetto liquido bruno coi reattivi i più caratteristici e sensibili dell'*ematossilina* (principio colorabile del legno campeggio) non si ottengono le note reazioni colorate che dà luogo questa sostanza. Le cose però cambiano affatto, ponendo il liquido bruno colato dal filtro a reagire con dello zinco granulato e dell'acido cloridrico, in quantità tali, queste due sostanze, da ottenere un mediocre sviluppo d'idrogeno. Dopo pochi minuti di reazione il liquido si scolora, e decantato per



separarlo dallo zinco inattaccato dall'acido cloridrico, trattato poscia coi reattivi dell'ematosilina si ottengono tutte le reazioni colorate che sono proprie di questa sostanza.

I reattivi generalmente impiegati per riconoscere l'ematosilina sono :

1° Gli idrossidi dei metalli alcalini e i loro carbonati, che danno una colorazione violetta traente al bleu.

2° Il bicarbonato (1) e l'idrato di calcio, colorazione rosso violetta.

3° Il bicheluro di stagno, colorazione viola (2).

4° Il nitrato di bismuto; in soluzione leggermente acida per acido nitrico, colorazione violetta traente al rosso.

5° Il molibdato d'ammonio, in soluzione acida per acido nitrico, colorazione violetta.

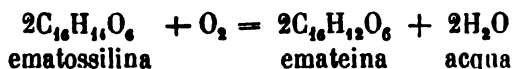
Per l'interpretazione teorica dei fatti or ora accennati è anzitutto necessario di ammettere nella decozione di campeggio con Chevreul ed Erdman (3).

1° L'esistenza di un principio colorante l'emateina, od *ematosilina* ossidata, sostanza rossa che tinge il campeggio e che cede all'acqua colorandone le decozioni.

2° La presenza d'un principio colorabile od *ematosilina* materia atta a trasformarsi per ossidazione in *emateina*.

3° Il principio colorante sotto forma di glucoside.

Non tenendo calcolo di quest'ultima porzione di materia che trovasi allo stato di glucoside, che nel caso che ci occupa non può prender parte alla reazione, ma tenendo invece solo nota del principio colorante l'emateina, e del principio colorabile l'ematosilina, troviamo, che il biossido di manganese agendo da debole ossidante trasforma per sopra ossidazione l'emateina in prodotti ulmici colorati in bruno, colorazione bruna che si osserva nel liquido che è passato dal filtro; mentre d'altra parte il biossido di manganese stesso ossida l'ematosilina che pure trovasi nella decozione di campeggio, trasformandola prima in emateina a norma dell'equazione.

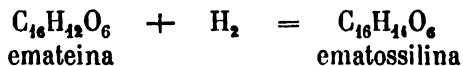


(1) Nell'impiego di questo reattivo si deve osservare che non contenga un eccesso d'anidride carbonica; sarà bene quindi fare la reazione a caldo, con che si riesce a scacciare dal reattivo l'eccesso di questa anidride.

(2) Con un misto di tetra e bicheluro di stagno la reazione è più sensibile.

(3) Enciclopedia Chimica del Prof. F. Selmi. Vol. III. p. 624.

e poscia per sopraossidazione, in prodotti ulmici ad un grado d'ossidazione forse minore di quelli che colorano in bruno il liquido passato dal filtro. I riduttori, ad es. l'idrogeno nascente, l'acido solfidrico, lo zinco ecc. ricostituiscono l'*emateina sopraossidata* proveniente dalle *ematossilina* esistente nella decozione di campeggio, che per una ulteriore azione riduttrice e per addizione d'idrogeno, si converte di nuovo in *ematossilina* come risulta dall'equazione:



Non è molto facile nello stato attuale della scienza istaurare un'equazione chimica atta a spiegare la disossidazione della *emateina sopraossidata*, e conseguentemente la ricostituzione della medesima a mezzo di un riduttore, non essendoci noto un composto ben definito che corrisponda ad un primo grado d'ossidazione di questa sostanza. Sta di fatto però, che l'ossidazione esercitata dal biossido di manganese su questi principii, il colorante o il colorabile contenuti nel legno campeggio, non deve essere tanto energica da distruggerli, ma si limita ai primi gradi d'ossidazione, potendo i riduttori, almeno in parte, ricostituirli, ciò che non dovrebbe avvenire con tanta facilità qualora l'ossidazione fosse stata più energica da trasformarli in prodotti chimici più ossidati, od in altre sostanze ad un grado ancor più elevato di ossigenazione (1).

Questa sarebbe a mio avviso l'interpretazione teorica dei fatti più sopra esposti.

Altre esperienze in questo senso ho creduto conveniente d'istituire per ragioni che dirò in seguito a proposito della ricerca del campeggio nei vini. Così, era per me interessante verificare se le reazioni che ho più sopra descritte, avvenivano anche impiegando una decozione di campeggio a cui era stata aggiunta una certa quantità d'allume di potassio (allume di rocca). L'aggiunta dell'allume a una decozione di campeggio produce, com'è noto, un mutamento nella tinta che varia dal rosso violetto al violetto bleu, e ciò a norma del grado di concentrazione della decozione di campeggio, e della

(1) L'acido nitrico come ossidante energico, trasforma l'ematossilina, semplificandone la molecola organica, in acido ossalico.

quantità d'allume adoprata, nonchè della purezza di quest'ultimo (2). Or bene, anche con una decozione di campeggio all'allume ho ottenuto gli stessi risultati che avevo ottenuto impiegando la semplice decozione.

Volendo fare la ricerca con questo metodo del campeggio nei vini, si misuri 20 cmc. del vino sospetto e vi si aggiunge gr. 2 circa di biossido di manganese finamente polverizzato; si agita il liquido per pochi istanti, dopo di ciò, si versa il tutto sopra un filtro raccogliendo il liquido che filtra in provetta d'assaggio. Tanto nel caso in cui il vino fosse stato colorato con campeggio, come nel caso che nol fosse, il liquido raccolto nella provetta, sarà più o meno colorato in bruno, e ciò perchè anche l'*enocianina*, materia colorante dei vini rossi, si ossida, assumendo una colorazione analoga a quella che prende la decozione di campeggio od altre materie coloranti rosse d'origine vegetale pur esse usate a colorire i vini come si vedrà in seguito. Una parte, o tutto questo liquido bruno, si ponga in tubetto d'assaggio con del zinco granulato versandovi sopra qualche goccia d'acido cloridrico. Avverrà fra lo zinco e l'acido cloridrico la nota reazione, da cui si ottiene cloruro di zinco ed idrogeno. Intanto l'idrogeno trovandosi nel così detto stato nascente, incontrandosi, nel caso in cui il vino fosse stato colorato con campeggio, nel composto *ossidato dell'emateina*, verrà trasformato in *ematossilina*, facile ad essere riconosciuta.

Infatti decantato il liquido che ha reagito in presenza dell'idrogeno nascente dai frammenti di zinco, e frazionato in altrettante capsule di porcellana, si otterranno, mercè gli opportuni reattivi, tutte quelle reazioni colorate che ho più sopra descritte.

L'allume di rocca, che in generale si unisce al campeggio quando si frodano i vini con questa sostanza, sia per rendere il colore più stabile e più somigliante al color naturale dei vini, sia per comunicare al vino stesso l'estridente che molti se non tutti, i consumatori desiderano, l'allume dicevo, non impedisce, seguendo questo metodo di ricerca, le reazioni già menzionate.

È quasi superfluo il dire che, impiegando gli alcali e i loro carbonati, non che il bicarbonato di calcio o l'idrato dello stesso metallo come reattivi dell'ematossilina, si dovrà aver cura di versarne un eccesso di reattivo, a motivo che il liquido in cui sono avvenute le anzidette reazioni potrebbe contenere un eccesso d'acido cloridrico che deve essere prima neutralizzato.

(2) L'allume di rocca commerciale contiene quasi sempre del ferro.

Per convincermi poi se il metodo era esclusivo del campeggio, ho voluto provare su vini colorati colle seguenti materie coloranti rosse vegetali e sono: la fitolacca, i petali di papavero rossi (rosolaccio), le bacche di sambuco, il malvone, il legno del Brasile o fernambuco; con le quali sostanze ho ottenuto sempre un liquido bruno come nel caso del campeggio e del vino naturale, ma messo a reagire in presenza dell'idrogeno nascente, non ho ottenuto le altre reazioni.

Solo il legno del Brasile o fernambuco, stante forse l'analogia botanica e chimica, contenendo secondo F. Rein (1) la *brasilina* composto simile all'*ematossilina*, dalla quale brasilina si otterrebbe la *brasileina* somigliante all'*emateina*; riproduce, se non tutte, le principali reazioni del campeggio. Siccome anche con questo legno si può colorire il vino, quantunque costi il doppio del legno campeggio, senza possedere qualità speciali da essere preferito, ho cercato una reazione che fosse atta a distinguerlo dal campeggio.

Essendo già in possesso di qualche risultato favorevole al quesito propostomi, ne farò oggetto d'altra mia nota.

Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico di Reggio Emilia, febbraio 1881.

---

#### **Ricerche dirette alla sintesi del timol;**

**di E. PATERNO\* e F. CANZONERI.**

---

È opinione generale dei chimici che l'isomeria fra il timol naturale e quello ottenuto sinteticamente dal cimene dipenda esclusivamente dalla posizione relativa del gruppo OH, e che tanto l'uno che l'altro siano derivati della parapropilmetilbenzina. Questa opinione è principalmente fondata sulla trasformazione dei due timoli nel medesimo cimene e nello stesso timochinone. Però per quanta importanza abbiano questi fatti non possono essere considerati come decisivi in una serie dove le trasformazioni del propile in isopropile e viceversa avvengono tanto facilmente, tanto più se si conferma la

(1) V. Gazz. Chim. Ital. V. I. p. 285.

identità osservata da Lippmann e Lange (1) dell'acido ossicuminico (acido ossiisopropilbenzoico) con l'acido timoossicuminico ottenuto da Barth per l'azione della potassa fusa sul timol cristallizzato (2). Allo scopo di risolvere tale quistione abbiamo voluto tentare d'introdurre, nel nucleo del cimene, il gruppo OH in un posto diverso da quello che occupa nel carvacrol, per paragonare il nuovo fenol, che in tal modo avrebbe dovuto prendere origine, col timol naturale e stabilirne od escludere la identità.

Fra le diverse vie che avrebbero potuto condurci allo scopo ne abbiamo pel momento scelto due.

Da un lato abbiamo cioè tentato, partendo dal solfacido del bromocimene, di trasformarlo per la sostituzione inversa di Br con H in un solfacido del cimene che avrebbe potuto essere diverso da quello che si forma direttamente dal cimene, e nel quale il gruppo solforico si sarebbe trovato al posto conveniente per condurre ad un fenol isomero del carvacrol, e quindi identico o isomero del timol naturale, secondo la natura della catena laterale  $C_5H_7$ , contenuta in quest'ultimo.

Dall'altro lato, partendo dalla cimidina, ottenuta per riduzione del nitrocimene liquido, e passando pel diazocomposto abbiamo preparato il corrispondente ossiderivato del cimene.

I risultati che abbiamo fin' ora ottenuti non ci hanno permesso di venire a nessuna conseguenza decisiva; purtuttavia crediamo di doverli esporre, salvo a ritornare in seguito sul medesimo argomento.

### 1. Solfacidi del bromocimene

Lo studio dei solfacidi del bromocimene era stato intrapreso già da alcuni anni da uno di noi insieme al Dr. Camillo Colombo (*Gazzetta Chimica*, t. VII, p. 421), e ci aveva condotti al risultato che, per l'azione dell'acido solforico sul cimene si formava un miscuglio di solfacidi, tra i quali uno cristallizzato in aghi, poco solubile nell'acqua bollente ed infusibile ancora a  $230^\circ$ , un'altro cristallizzato in grossi prismi, solubilissimo nell'acqua e fusibile sotto  $100^\circ$ . Le difficoltà allora incontrate per la completa separazione e purificazione di questi prodotti, ci hanno consigliato ora a cambiar metodo e per la preparazione del solfacido abbiamo ricorso all'azione della cloridrina solforica sul bromocimene.

(1) Wiener Monatshefte für Chemie, I, 1880, p. 217.

(2) Berichte, XI, p. 567.

Sopra 200 gr. di bromocimene puro, contenuto in un ampio pallone, congiunto ad un refrigerante ascendente, abbiamo fatto cadere, raffreddando esternamente con acqua, per piccole porzioni, 200 grammi di cloridrina solforica bollente da 256 a 260°. La reazione è accompagnata da abbondante svolgimento di acido cloridrico, ma vi è poca elevazione di temperatura. Verso la fine abbiamo riscaldato per poco tempo a bagno maria.

Aggiungendo dell'acqua al prodotto della reazione, si depone abbondantemente un olio pesante, inquinato da piccole quantità di bromocimene, che pel raffreddamento si rapprende in una massa cristallina: dalla soluzione, pel riposo, si separa in seguito una polvere bianca cristallina che fu riconosciuta identica alla sostanza precedente, e tanto l'uno quanto l'altra, come avremo campo di vedere in seguito, non sono altra cosa che il cloruro del solfacido del bromocimene. La soluzione separata completamente dalla sostanza solida contiene il solfacido del bromocimene, che può ottenersi cristallizzato concentrandola a piccolo volume a b. m. Abbiamo però preferito di trasformarla in sale baritico o poi per mezzo di questo abbiamo preparato il solfacido puro e gli altri sali. Senza estenderci in dettagli inutili, diremo che un attento esame dei diversi sali ci ha mostrato che in questa reazione il solfacido che si forma è un solo.

L'*acido bromocimensolforico* puro, ottenuto decomponendo con idrogeno solforato la soluzione del suo sale piombico, si rapprende per lo svaporamento della soluzione acquosa in sottili aghi incolori, per lenta evaporazione cristallizza invece in grosse tavole prismatiche; è solubile nell'etere, nel cloroformio, nella benzina e da quest'ultima può ottenersi facilmente cristallizzata in aghetti bianchi sottili. Contiene  $3H_2O$ .

Infatti gr.1,0612 riscaldato a circa 80° in una corrente di aria secca, perdettero gr.0,1627 ossia in 100 p.

acqua perduta 15,33

mentre la teoria per la formola



richiede il 15,56 %.

Allo stato idrato per lo scaldamento comincia a rammollirsi appena al di sopra 50°, e si fonde completamente verso 100°. Quando è anidro si fonde invece a 130-132°.

**Sale potassico.** Fu preparato neutralizzando esattamente con carbonato potassico la soluzione acquosa dell'acido, evaporando e riprendendo il residuo con alcool assoluto per separare le ultime tracce di carbonato. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcool bollente e cristallizza in aghi trasparenti sottili, contenenti dell'acqua di cristallizzazione che non abbiamo determinato.

Il sale secco ha fornito all'analisi i seguenti risultati:

I. gr.0,4397 diedero gr.0,1187 di solfato potassico;

II. gr.0,3465 diedero gr.0,0925 di solfato potassico.

Cioè in 100 parti:

	I	II
potassio	12,09	11,94

mentre per la formola:  $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot Br \cdot SO_3K$  si calcola :

potassio 11,74

Il **sale ammonico** cristallizza dall'acqua in iscaglette madreperlacee.

**Sale baritico.** Il sale baritico, che fu preparato neutralizzando l'acido grezzo con carbonato baritico, filtrando e svaporando la soluzione, fu separato per cristallizzazioni frazionate in parecchie porzioni, che oltre ad avere la medesima apparenza, contenevano tutte la stessa proporzione di acqua e possedevano la stessa solubilità. Ecco i dati analitici che si riferiscono a questo sale.

I. Gr. 2,5345 scaldato a  $220^\circ$  in una corrente di aria secca perdettero gr.0,2795 di acqua;

II. gr.2,1899 perdettero gr.0,2312 di acqua;

III. gr.1,2934 perdettero gr.0,1433.

Ossia per 100 :

	I	II	III
acqua	11,02	10,55	11,07

Risultati che conducono ad un sale con  $5H_2O$  della formola  $(C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot Br \cdot SO_3)_2Ba + 5H_2O$  che richiede:

acqua 11,09

Due determinazioni di bario sul sale secco hanno dato :

I. gr.0,5714 del sale fornirono gr.0,1810 di solfato baritico;

II. gr.0,3374 fornirono gr. 0,1060 di solfato baritico;

Cioè :

	I	II
bario in 100 p.	18,67	18,47

mentre la teoria richiede :

bario 19 %

In quanto alla solubilità :

I. gr.16,4610 di soluzione satura a 26°,7 lasciarono un residuo di gr.0,2237 di sale secco;

II. gr.9,7274 di soluzione satura a 23°,5 lasciarono un residuo di gr.0,1270.

Dai quali risultati si calcola che alle temperature indicate, 100 p. di acqua sciolgono relativamente 1,37 ed 1,32 p. del sale anidro.

È bene osservare che tutte le determinazioni precedenti furono fatte con porzioni di sale provenienti dalle più lontane cristallizzazioni frazionate. Questo sale cristallizza in laminette o in prismi.

*Sale di piombo.* Fu ottenuto dal sale baritico, trattandolo con acido solforico diluito, e quindi neutralizzando la soluzione con carbonato piombico. Per lo svaporamento della soluzione acquosa cristallizza in iscagliette madreperlacee. Contiene  $4H_2O$  di cristallizzazione, come mostrano le seguenti determinazioni:

I. gr.1,4933 di sale scaldato a 110-120° in una corrente di aria secca perdettero gr.0,1272 di acqua:

II. gr.1,8827 perdettero gr.0,1602 di acqua;

III. gr. 2,1645 perdettero gr.0,1825 di acqua;

IV. gr.0,9647 perdettero gr.0,0825 di acqua.

Cioè per 100 :

	I	II	III	IV
acqua	8,50	8,50	8,43	8,55

La formola  $(C_6H_5.CH_3C_3H_7.Br.SO_3)_2Pb + 4H_2O$  richiede:

acqua 8,34 %

Una determinazione di piombo ha fornito risultati che si accordano con la teoria.

Infatti :

Gr.0,3047 di sale anidro fornirono gr.0,1141 di solfato piombico, ossia per 100:

piombo 25,58



mentre si calcola :

piombo 26,07 %

Per la solubilità: gr.6,5990 di soluzione satura a 30° lasciarono gr.0,1363 di residuo secco, onde si calcola che 100 p. di acqua sciolgono a 30°:

p. 2,10 del sale anidro

**Cloruro**  $C_6H_5.CH_3.C_3H_7.Br.SO_2.Cl$ . Lo abbiamo preparato per l'azione del percloruro di fosforo sul sale potassico secco. Trattando con acqua il prodotto della reazione, il cloruro si separa sotto forma di un olio bruno pesante, che ben tosto si rapprende in una massa cristallina. Si purifica per cristallizzazione dall'etere, dal quale si ottiene sotto forma di grossi prismi ben definiti, perfettamente trasparenti.

Si fonde a 80-81°; non si altera per l'ebollizione con acqua; scaldato con alcool si trasforma invece in acido bromocimensolforico.

All'analisi è fornito i seguenti risultati :

I. gr.0,2418 di sostanza fornirono gr.0,2227 di un miscuglio di cloruro e bromuro di argento.

II. gr.0,2624 di sostanza fornirono gr 0,1827 di solfato baritico.

Da questi dati, ammettendo che il miscuglio di AgCl e AgBr sia nel rapporto di una molecola del primo per una del secondo, si calcola:

	I	II
bromo e cloro	36,52	—
solfo	—	9,53

mentre la teoria per la formola sopraindicata richiede :

cloro e bromo	36,97
solfo	10,28

In quanto alla determinazione del cloro e bromo dobbiamo osservare che in due esperienze fatte col metodo di Carius ebbimo una perdita considerevole, e che i risultati superiori furono ottenuti aggiungendo al miscuglio di acido nitrico e nitrato di argento, un poco di bicromato potassico.

Come abbiamo superiormente accennato il cloruro bromocimensolforico si forma nella preparazione dell'acido bromocimensolforico trattando il bromocimene con la cloridrina solforica, e costituisce la

parte che rimane insolubile nell'acqua. Si purifica spremendolo fortemente fra carte e poscia cristallizzandolo dall'etere.

È in tutto identico a quello che abbiamo descritto ed anche all'analisi ci ha dato risultati corrispondenti alla formola.

La formazione dei cloruri acidi nella reazione da noi impiegata non è del resto nuova, e Knapp pel primo nel 1869 (*Zeitschrift für Chemie*, 1871) osservava che per l'azione della cloridrina solforica sulla benzina si ottenevano delle piccole quantità di cloruro benzol-solforico. Questa reazione è stata in seguito studiata da Armstrong (*Berichte ecc.* t. IV, p. 356 e t. VII, p. 1024) e da Otto e Beckurts (*Berichte ecc.* t. XI, p. 2061) e riconosciuta per generale; soltanto a noi sembra che nel nostro caso la quantità di cloruro che prende origine sia molto superiore a quella osservata dai cennati chimici in reazioni analoghe.

*Amide*  $C_6H_2.C_3H_7.CH_3.Br.SO_2.AzH_2$ . Si forma facilmente scaldando il cloruro con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi a  $110^\circ$ ; l'abbiamo preparato dal cloruro delle due diverse provenienze cennate. Si presenta in isquamette splendenti o in aghi bianchi e setacei; è quasi insolubile nell'acqua, è solubile abbondantemente nell'alcool e nell'etere.

Si fonde a  $191^\circ$ . All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

Gr. 0,01734 di sostanza diedero gr.0,2628 di anidride carbonica e gr.0,0853 di acqua, cioè per %:

carbonio	41,33
idrogeno	5,46

mentre per la formola soprascritta si calcola:

carbonio	41,09 %
idrogeno	4,79

Abbiamo fatto alcune esperienze di riduzione di questa amide, nella speranza di poterla trasformare in una amide dell'acido solfocimico isomero di quello fin'ora conosciuto con certezza, ed allo scopo che abbiamo indicato in principio di questa nota. Però attesa la resistenza che tale solfamide offre alla riduzione, i risultati fin'ora ottenuti non sono soddisfacenti, e quantunque fossimo pervenuti ad ottenere un composto privo di bromo ed evidentemente differente dall'amide cimensolforica ordinaria, fusibile a  $112^\circ$ , pur-

tuttavia non ci crediamo autorizzati a trarre nessuna conseguenza. Forse ritorneremo in altra occasione sull'argomento.

Prima di lasciare questo argomento dell'acido bromocimenzolforico, crediamo utile di ritornare sui prodotti che si formano per l'azione dell'acido solforico sul bromocimene, studiata, come già si disse, da uno di noi insieme al Dr. Colombo sin dal 1877. (*Gazz. Chim.* t. VII, p. 421).

Furono fatte due esperienze. Nella prima si trattarono gr. 100 di bromocimene, bollente da 232 a 236° con un miscuglio di gr. 100 di acido solforico ordinario con gr. 100 di acido solforico di Nordhausen; si scaldò per circa 20 minuti a b. m. quindi si lasciò raffreddare, si sciolse in acqua la massa cristallina ottenuta e si trasformò il tutto in sale baritico. Questo si separò per cristallizzazione frazionata in tre parti, oltre a quella rimasta nelle acque madri.

La prima porzione si ridisciolse in acqua e si suddivise nelle frazioni *a, b, c, d, e, f*, delle quali tranne che per la *e* si determinò l'acqua di cristallizzazione ed il bario, e si ebbero i seguenti risultati :

I. *Porzione a.* Gr. 2,1020 di sale, disseccato a 120° in una corrente d'aria secca, perdettero gr. 0,2355 di acqua;

gr. 0,3214 del sale secco fornirono gr. 0,1034 di solfato baritico.

II. *Porzione b.* Gr. 2,5940 di sale perdettero a 120°, gr. 0,263 di acqua;

gr. 0,3267 di sale secco fornirono gr. 0,1047 di solfato baritico.

III. *Porzione c.* Gr. 1,6600 di sale perdettero gr. 0,1600 di acqua.

IV. *Porzione d.* Gr. 1,4670 di sale perdettero a 120° gr. 0,1345 di acqua.

V. *Porzione f.* Gr. 1,8294 di sale scaldato a 120° perdettero gr. 0,1515 di acqua;

gr. 0,2888 di sale secco fornirono gr. 0,0913 di solfato baritico.

Da questi risultati si calcola per 100 :

	I (a)	II (b)	III (c)	IV (d)	V (f)
acqua	11,20	10,14	9,63	9,16	8,28
bario nel sale anidro	18,91	18,85	—	—	20,15

Per la solubilità di queste medesime porzioni si ottennero i risultati seguenti:

a) Gr. 21,0033 della soluzione di questa porzione di sale satura a 18°,75 lasciarono un residuo che disseccato a 110° pesava gr. 0,1768;

b) Gr.18,214 di soluzione satura a  $18^{\circ},75$  lasciarono un residuo secco di gr.0,361.

d) Gr.20,6020 di soluzione satura a  $18^{\circ},75$  lasciarono gr.0,3915 di residuo secco.

f) Gr.7,6495 di soluzione satura a  $15^{\circ},5$  lasciarono un residuo del peso di gr.0,158.

D'onde si calcola che 100 p. di acqua sciolgono alla temperatura di  $18^{\circ},75$ , per le prime tre porzioni, ed a quella di  $15^{\circ},5$  per l'ultima parte.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	
0,84	2,02	1,94	2,10	.

di sale anidro.

La 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> delle porzioni primitive si riunirono e si cristallizzarono dall'acqua bollente: la parte prima depositatasi diede all'analisi:

gr.3,7053 del sale, scaldato a  $110^{\circ}$  in una corrente di aria secca, perdettero gr.0,3731 di acqua;

gr.0,1840 di sale secco, fornirono gr.0,0910 di solfato baritico ;

gr.3,647 di soluzione satura a  $15^{\circ},5$  lasciarono un residuo secco del peso di gr.0,128.

Cioè in 100 parti :

acqua	10,07
bario	20,21
solubilità a $15^{\circ},5$	2,31

Dietro questi primi risultati il sale baritico fu trasformato in piombico, operando separatamente con le frazioni *b*, *c*, *d*, della 1<sup>a</sup> porzione, che secondo i risultati delle analisi sembrano più omogenee, mentre le frazioni *e*, *f*, si riunirono al sale proveniente dalle porzioni 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup>. Una terza porzione di sale piombico si ebbe finalmente dalle acque madri del sale baritico rimaste dopo che si deposero la 3<sup>a</sup> porzione.

L'analisi di due frazioni depositatesi successivamente per cristallizzazione della 1<sup>a</sup> porzione di sale piombico, diede i risultati seguenti :

I. gr.2,3458 di sale disseccato a  $110^{\circ}$  abbandonarono gr.0,2066 di acqua;

gr.13,3190 di soluzione, satura a  $15^{\circ}$ , lasciarono un residuo di sale secco del peso di gr.0,2475.

II. gr.1,5897 di sale abbandonarono gr.0,1430 di acqua.

Si calcola quindi in 100 parti :

	I	II
acqua	8,87	8,99
solubilità a 15°	1,89	—

La 2<sup>a</sup> porzione del sale piombico diede :

gr. 1,6632 di sale perdettero per lo scaldamento a 110° gr.0,1642 di acqua;

gr.16,0610 della soluzione, satura a 15°, lasciarono gr.0,4295 di residuo.

Cioè :

acqua	9,86 ‰
solubilità a 15°	2,74

Finalmente dalla 3<sup>a</sup> porzione ottenuta come fu detto dalle acque madri del sale baritico primitivo fu ottenuto un sale del quale:

gr.1,1665 perdettero per lo scaldamento a 110° gr.0,068 di acqua, e che conteneva quindi per ‰

acqua 5,82.

Questo sale piombico trattato con idrogeno solforato fornì una sostanza poco solubile nell'acqua bollente, dalla quale cristallizza in belle laminette che per lo scaldamento non si fondono ancora a 230°.

Nella seconda preparazione si trattarono gr.400 di bromocimene con un miscuglio di gr. 30 di acido solforico ordinario e gr. 300 di fumante, scaldando per un tempo più lungo che nella prima esperienza. Trattando moderatamente con acqua il prodotto della reazione si separò un olio pesante, che poscia si rapprese in una massa cristallina, la quale fu raccolta ed esaminata separatamente dalla soluzione solforica.

La parte cristallizzata si fece bollire con acqua e carbonato baritico, con che si ebbero sette diverse frazioni, che all'analisi fornirono i seguenti risultati :

I. gr. 2,5444 di sale, disseccato in una corrente d'aria secca a 110°, perdettero gr.0,4607 d'acqua;

gr. 26,015 di soluzione, satura ad 11°,4 lasciarono un residuo secco di gr.0,175;

II. gr.2,6178 di sale perdettero gr.0,4790 di acqua;

gr.0,2543 di sale secco fornirono gr.0,0813 di solfato baritico ;

gr.17,4936 della soluzione satura ad  $11^{\circ},4$  lasciarono gr.0,1198 di residuo;

III. gr.2,8322 di sale perdettero gr.0,5206 di acqua;

gr.0,2003 di sale secco fornirono gr.0,0645 di solfato baritico;

gr.18,0465 di soluzione satura ad  $11^{\circ},4$  lasciarono gr.0,1170 di residuo.

IV. gr.1,7360 di sale perdettero gr.0,3236 di acqua.

V. gr.1,7950 di sale perdettero gr.0,3227 di acqua;

gr.0,2852 di sale secco fornirono gr.0,0905 di solfato baritico;

VI. gr. 3,2820 di sale perdettero , per lo scaldamento a  $110^{\circ}$  gr.0,591 di acqua;

VII. gr.2,1486 di sale perdettero gr.0,3870 di acqua.

Dai precedenti risultati si calcola:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
acqua	18,21	18,29	18,38	18,27	17,92	18,06	18,01
bario (nel sale secco)	—	18,80	18,94	—	18,65	—	—
solubilità a $11^{\circ},4$	0,67	0,68	0,65	—	—	—	—

Tutte queste porzioni di sale baritico furono riunite e trasformate in sale piombico. Di esso furono ottenute due frazioni che per l'acqua di cristallizzazione e la solubilità fornirono :

I. gr.2,3016 di sale perdettero per lo scaldamento gr.0,2138 di acqua;

gr.15,4080 di soluzione, satura a  $20^{\circ}$ , lasciarono un residuo di gr.0,3094.

II. gr.2,5290 di sale perdettero gr.0,2350 di acqua;

gr.15,0255 di soluzione, satura a  $20^{\circ}$  lasciarono un residuo di gr.0,2893.

III. gr.1,5036 perdettero gr.0,1416 di acqua;

IV. gr.1,9004 perdettero gr.0,1773 di acqua.

Cioè in 100 parti :

	I	II	III	IV
acqua	9,28	9,29	9,41	9,13
solubilità a $20^{\circ}$	2,05	1,96	—	—

Finalmente il sale piombico trattato con idrogeno solforato fornì il composto cristallizzato in aghetti bianchi, infusibili ancora a  $230^{\circ}$ , ottenuto nella prima preparazione.

In quanto allo esame delle acque solforiche dobbiamo riconoscere che fu fatto molto incompletamente , purtuttavia dalle poche

analisi dei sali di bario o da quelle dei sali di piombo, e dallo studio dell'acido libero, ottenuto decomponendo con idrogeno solforato l'ultimo sale, si deduce che in esso era contenuto ancora l'acido che fornisce il sale baritico contenente più del 18 % di acqua, mischiato ad un altro acido a cui corrisponde un sale baritico con minor quantità di acqua di cristallizzazione.

Cercando ora di trarre qualche conseguenza dalle esperienze che abbiamo sommariamente esposto e dalle analisi fatte, e di mettere in relazione questi ultimi risultati con quelli ottenuti trattando il bromocimene con la cloridrina solforica, a noi sembra poter dedurre che per l'azione dell'acido solforico sul bromocimene prendono origine tutti e tre gli acidi bromocimensolforici la cui formazione si può prevedere in tale reazione. Infatti dalla prima serie di esperienze risulta evidente la formazione dell'acido bromocimensolforico da noi descritto in principio di questa memoria, fusibile, allo stato idrato, sotto 100°, il cui sale di bario contiene 11,09 % di acqua, del quale 100 p. di acqua sciolgono circa 1,35 ed il cui sale di piombo contiene 8,34 % di acqua; però mischiato ad un'altro acido i cui sali di bario e piombo contengono molto meno acqua, e sono un poco più solubili.

Nella seconda serie di esperienze, oltre al miscuglio ora cenato, abbiamo ottenuto e nettamente constatato la formazione di un terzo isomero, il cui sale di bario molto meno solubile degli altri due contiene più del 18 % di acqua, e corrisponde alla formola:



che richiede per 100:

acqua 18,35

E il cui sale piombico contiene similmente più acqua e precisamente 4 e  $\frac{1}{2}$  molecole, per le quali si calcola in 100 parti:

acqua 9,29

In quanto all'acido corrispondente a questi ultimi sali esso dovrebbe essere costituito dalla sostanza poco solubile anche nell'acqua bollente e cristallizzata in sottili aghi piatti che rimangono infusibili per lo scaldamento a 230°; ma ciò non crediamo di poterlo asseverare con ogni certezza, perchè sebbene, come ci siamo assicurati,

tale sostanza si trasformi per la ebollizione con acqua e carbonato piombico o baritico nei sali corrispondenti, purtuttavia la sua infusibilità, la solubilità assai piccola ed il fatto che la sua soluzione acquosa non agisce sulla carta di laccamuffa ci fanno supporre che piuttosto che un acido sia un'anidride.

Ci resterebbe ora a spiegare la ragione per la quale nelle due diverse preparazioni abbiamo ottenuto in rapporto così differente i diversi acidi isomeri che prendono origine e principalmente quello che fornisce il sale baritico meno solubile; ma a ciò fare ne mancano i necessarij elementi; soltanto possiamo dire che nella prima preparazione non è improbabile che ci sia sfuggito un poco del sale baritico meno solubile e sia rimasto aderente all'eccesso di carbonato baritico ed al solfato prodotto nella sua preparazione, perchè non fu curato di far bollire tale residuo con nuova quantità di acqua. Sembra inoltre che l'acido al quale corrispondono i sali di bario e piombo più solubili e contenenti meno acqua di cristallizzazione, si trasformi facilmente, in particolar modo quando è allo stato libero, nell'isomero il cui sale di bario, molto meno solubile contiene  $9H_2O$ .

## II. *Trasformazione della cimidina in ossicimene.*

La cimidina adoperata in queste ricerche fu preparata col processo indicato da Barlow (Jahresbericht, 1855, p. 546) distillando cioè il nitrocimene con limatura di ferro ed acido acetico, e bolliva da 248 a 252°; siccome la quantità che se ne ottiene è molto scarsa, (80 gr. partendo da più di 500 gr. di nitrocimene) abbiamo provato a ridurre il nitrocimene con lo stagno e l'acido cloridrico, ma senza ottenere risultati migliori.

Per trasformare la cimidina nel corrispondente fenol abbiamo in principio fatto un tentativo seguendo le indicazioni di Tiemann e Schöffen (1) per la preparazione del cresol dalla toluidina, ma non avendo ottenuto risultati soddisfacenti, abbiamo in seguito preferito di ricorrere alla decomposizione con l'acqua del solfato di diazocimene. A questo scopo abbiamo preparato il solfato di cimidina, sciogliendo la base libera nell'etere ed aggiungendovi goccia a goccia la quantità pesata di acido solforico concentrato; si ottiene così sotto forma di una poltiglia costituita da laminette madreperlacee, che raccolte sopra un filtro e lavate con etere si alterano prontamente per il disseccamento all'aria.

(1) Berichte t. XI, p. 767.



Abbiamo tentato di preparare, per l'azione dell'acido nitroso sul solfato di cimidina sospeso in poca acqua ed aggiunta di alcool ed etere alla soluzione, il solfato di diazocimene puro, ma non ci siamo riusciti, sicchè abbiamo dovuto contentarci, compiuta l'azione dell'acido nitroso, di diluire in molta acqua e portare quindi all'ebollizione; si separa così rapidamente una sostanza oleosa bruna. Il prodotto della reazione, contenente considerevole quantità di prodotti resinosi, fu distillato in una corrente di vapore acqueo, che trasporta una certa quantità di un olio giallo, che ha tutti i caratteri di un fenol. Questa sostanza dissecata sul cloruro di calcio e distillata frazionatamente passa per la maggior parte fra i 228 ed i 234°, sicchè possiede approssimativamente il punto di ebollizione dei timoli. Avendone a nostra disposizione una quantità troppo piccola per farne uno studio esatto e purificarla completamente, l'abbiamo trasformata in nitrosoderivato. Questo si ottenne facilmente e purificato per cristallizzazione dalla benzina si presentava in aghetti gialli fusibili a 152-153°, cioè alla stessa temperatura del nitrosocanfotimol da noi descritto fin dal 1878 (1); però essendocchè fra esso ed il nitrosoderivato del timol naturale, fusibile secondo R. Schiff a 155-156°, si osserva una differenza troppo piccola nel punto di fusione, abbiamo voluto trasformarlo, per l'azione ossidante del ferricianuro potassico, in nitroderivato, il quale si può molto più facilmente caratterizzare; infatti quello del canfotimol si fonde a 77°, mentre quello del timol naturale si fonde a 137°. Sventuratamente la quantità del nitrosoderivato a nostra disposizione era troppo piccola, e per quanta cura avessimo adoperato nel condurre l'esperienza non ci fu dato di ottenere che una piccola quantità di una sostanza oleosa che non ci riuscì ad ottenere cristallizzata, e quindi tutto il nostro lavoro rimane pel momento senza risultato. Purtuttavia dobbiamo dichiarare che la lunga abitudine a maneggiare i timoli, il punto di fusione e l'abito del nitrosoderivato, non che la difficoltà già da noi altra volta incontrata ad ottenere cristallizzato il nitroderivato, ci fanno fortemente sospettare che il timol ottenuto dalla cimidina sia identico al canfotimol.

Se questa identità viene confermata da esperienze ulteriori avremo almeno conseguito lo scopo di stabilire la costituzione del nitrocimene, della cimidina, e degli acidi nitro ed ossitoluico che possono ottenersi dal primo di questi composti.

Palermo, marzo 1881.

---

(1) Gazz. Chim. t. VIII, p. 502.

**Ricerche chimiche sulle lave dei dintorni di Catania;**

**del Dr. LEONARDO RICCIARDI.**

L'Etna, quel maestoso ignivomo monte che torreggia alle spalle della ridente Catania, fu oggetto di cantici dei poeti Greci, e l'occupazione dei viaggiatori naturalisti di tutte le epoche.

Ardua impresa sarebbe la mia se volessi riassumere quanto si è scritto sul re dei vulcani europei e principalmente dopo le pubblicazioni, dell'Accademia Gioenia di Scienze naturali in Catania (1) e di Waltershausen (2).

Quindi per non portar acqua al mare, il presente mio lavoro se riguarda il sommo monte per le sostanze vomitate in epoche diverse, lascia intatto il campo ai vulcanologi che con tanta dottrina si occupano di questo monte ardente.

Il chiarissimo Professore Carmelo Sciuto Patti con squisita gentilezza, di cui lo ringrazio sentitamente, mi favorì i campioni di lave con tutte le indicazioni, e gli riuscì facile accontentarmi perchè già nell'agosto dell'anno 1869 in occasione della IV riunione dei Naturalisti Italiani tenuta in Catania, aveva presentato all'Illustre consesso una carta Geologica della città di Catania e dei suoi dintorni.

Nel pregevole suo lavoro Sciuto Patti oltre a molte dotte considerazioni, fa un'accurata descrizione del corso di alcune lave, che egli così classifica :

- |                      |   |                       |
|----------------------|---|-----------------------|
| 1° Lave preistoriche | { | Lava S. Sofia         |
|                      |   | Lava Iarmisi          |
|                      |   | Lava dell'Ognina      |
| 2° Epoca oscura      |   | Lava dei fratelli Pii |

(1) Vedi tutti gli atti dell'Accademia Gioenia, specialmente il volume XIV. Serie II. La vulcanologia dell'Etna ecc. ecc. del Prof. Carlo Gemmellaro. Volume I. Serie III. I fenomeni Vulcanici presentati dall'Etna nel 1863, 64, 65, 66 del Prof. Orazio Silvestri. Vol. VII. Serie III. Carta Geologica della Città di Catania e dintorni di essa del Prof. Carmelo Sciuto Patti.

(2) Der Aetna. Waltershausen, Lasaulx. Leipzig 1880.

3° Epoca Romana	{	Lava della Carvana 122 anni A. G. C.
	{	Lava di Cifali del 252
4° Epoca del Medio-Evo	{	Lava del Rotolo
	{	Lava del 1381
5° Epoca Moderna		Lava del 1669

a queste lave per le mie ricerche aggiunsi quella dell'eruzione dell'anno 1852 che raccolsi nelle vicinanze di Zafferana, e dell'ultima eruzione 1879, raccolta a Passo Pisciaro.

Il mio obbietto nell'intraprendere delle ricerche sulla composizione delle diverse rocce, è stato quello di completare da una parte il lavoro dello Sciuto Patti dal lato chimico, e di studiare possibilmente se dalla composizione chimica delle lave eruttate in epoche differenti, si potesse trarre utile conseguenza per l'Agricoltura del paese.

La parte fondamentale delle lave eruttate dall'Etna, secondo Carlo Gemmellaro (1) consta di due principali minerali: feldspato epirosseno. In fatti in alcune delle lave da me esaminate predomina il feldspato labradorite, in altre in pirosseno augite. Oltre agli indicati minerali si riscontrano pure in quantità limitate, cristalli di olivina, di iserina e di apatite (2). Secondo Waltershausen (3) l'Etna non ha che cinque minerali propriamente detti che prendono parte nell'impasto lavico di tutte le correnti, e questi sono il labradorite, l'augite, la magnetite, l'olivina e l'apatite e solo più raramente l'hornblenda e molto di raro la mica.

L'illustre descrittore dell'Etna è d'accordo col Gemmellaro nello ammettere che la varia composizione dipende quasi esclusivamente dalle differenti quantità di labradorite ed augite che contengono le lave. Però invece di dividere le lave in pirosseniche ed augitiche lo divide come segue:

(1) l. c. § 36-88 p. 50-206.

(2) Il chiarissimo Prof. Cossa in seguito a ricerche microscopiche fatte su molte rocce Italiane, vi ha rinvenuto dell'apatite in piccole quantità (Reale Accademia delle scienze di Torino. Serie II. Tomo XXVIII). Ultimamente ne rinvenne nelle ceneri dell'Etna eruttate nel giugno 1879. Reale Accademia dei Lincei Vol. III. Serie III. Transunti.

(3) l. c. p. 485.

## I.

## LAVE RICCHE DI LABRADORITE.

Di questa categoria ne fa due classi.

A) Augite ed olivina segregati in grani maggiori. La massa fondamentale molto povera di augite.

B) Augite non isolato ma esistente soltanto nella massa fondamentale. In questa classe sono comprese le seguenti lave che fanno parte delle mie analisi.

a) Lava Carvana, 122 anni A. G. C.

b) Lava fratelli Pii.

c) Lava del 1381 e del Crocifisso.

d) Lava del 1879.

Come tipo di composizione chimica delle suindicate, Waltrshausen fece analizzare da log di Boston la lava della Carvana ed eccone la composizione chimica :

SiO <sub>2</sub>	.	.	.	.	.	49,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.	.	.	.	.	15,91
FeO	.	.	.	.	.	11,97
CaO.	.	.	.	.	.	10,26
MgO	.	.	.	.	.	4,77
Na <sub>2</sub> O	.	.	.	.	.	4,23
K <sub>2</sub> O	.	.	.	.	.	2,23
						<hr/>
						98,54

Peso specifico .	.	.	.	.	.	2,87
------------------	---	---	---	---	---	------

## II.

LABRADORITE ED AUGITE ESISTENTI IN QUANTITÀ QUASI UGUALI  
TANTO NELLA MASSA FONDAMENTALE CHE ISOLATAMENTE.

Questa è la forma che si trova più spesso e ne fa parte la lava del 1669 della quale ne fu eseguita l'analisi su vari campioni

tolti dalla parte inferiore e superiore della corrente senza che vi fosse notevole differenza.

Della lava del 1669 esiste già una analisi antica di Löwe (1) ed una moderna di Roth (2).

	I.	II.
SiO <sub>2</sub>	48,83	51,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,15	17,92
MnO	0,54	—
FeO	16,32	11,16
CaO	9,31	10,28
MgO	4,58	6,90
Na <sub>2</sub> O	3,45	1,73
K <sub>2</sub> O	0,77	0,39
	<hr/> 99,95	<hr/> 101,09

Peso specifico 2,852 (Waltershausen)

A questa lava secondo Waltershausen si possono paragonare quelle del 1852, del Rotolo presso l'Ognina e del monte S. Sofia (3)

(1) Ann. Pogg. XXXVIII p. 151.

(2) Gest. Analys. I. fascicolo p. 42.

(3) Bunsen. Recherches sur la formation des Roches volcaniques en Islande.

Ann. de Chim. et de Phy. III Serie Tom. XXXVIII anno 1853 p. 236.

Tanto l'autore per i sollevamenti dell'Islanda quanto Abich per l'alta Armenia, danno le seguenti composizioni per quelle rocce tipo-pirossenico.

	Bunsen	Abich
Acido silicico	48,47	48,47
Ossido ferroso	14,45	31,97
Ossido di alluminio	15,71	
Ossido di calcio	11,87	11,56
Ossido di magnesio	6,89	4,72
Ossido di potassio	0,65	3,28
Ossido di sodio	1,96	
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Composizione chimica della lava del 1852 analizzata da C. Von Hauer (1).

SiO <sub>2</sub>	.	.	.	.	49,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.	.	.	.	22,48
FeO	.	.	.	.	10,80
MnO	.	.	.	.	0,64
CaO.	.	.	.	.	9,05
MgO	.	.	.	.	2,68
Na <sub>2</sub> O	.	.	.	.	3,08
K <sub>2</sub> O.	.	.	.	.	0,98
					<hr/>
					99,34
Peso specifico.	.	.	.	.	2,86

### III.

#### LAVE RICCHE DI MAGNETITE E DI AUGITE

In questa categoria non ve ne appartiene alcuna di quelle da me analizzate.

### IV.

#### LAVE RICCHE DI VETRO

Prima di esporre i risultati analitici della composizione complessiva delle lave da me analizzate, provai con la massima cura di scomporre qualche roccia nei suoi componenti, cioè Labradorite, Pirosseno e Olivina, riuscendomi difficile isolare gli altri minerali.

Ed ecco intanto la composizione chimica dei principali minerali che compongono le lave dell'Etna, composizione che confronto con analisi antecedentemente eseguite da illustri chimici.

(1) l. c. vol. II. p. 457.

*Labradorite dell'Etna.*

	I	II	III	IV	V
SiO <sub>2</sub>	52,221	53,560	55,835	53,48	53,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,372	25,821	25,313	26,46	26,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,793	3,407	3,635	1,60	2,87
CaO	12,782	11,684	10,490	9,49	10,34
MgO	0,912	0,526	0,735	1,74	1,64
Na <sub>2</sub> O	1,870	4,000	3,517	4,10	3,97
K <sub>2</sub> O	1,418	0,536	0,826	0,22	0,51
MnO	—	—	—	0,89	0,59
H <sub>2</sub> O	0,576	0,949	—	0,42	0,84
	<hr/> 99,446	<hr/> 100,483	<hr/> 100,351	<hr/> 98,40	<hr/> 100,12

p. s. 2,711    p. s. 2,618    p. s. 2,633    p. s. 2,628

I, II, III. Waltershausen. Vulkan. Gesteine p. 23-24 1853.

IV. Bischof. Elements of Ch. and Phy. Geo. London 1855, Vol. II.  
p. 210.

V. Ricciardi.

*Augite*

	I Augite dei Monti Rossi	II (1) Augite nero di Mascali	III (2) Augite dei Monti Rossi
	p. s. 2,886	p. s. 3,228	p. s. 2,935
SiO <sub>2</sub>	47,630	50,042	48,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,739	5,256	7,02
FeO	11,392	10,819	12,87
MnO	0,210	—	0,65
CaO	20,871	18,565	19,08
MgO	12,898	14,834	11,08
H <sub>2</sub> O	0,285	0,515	0,17
	<hr/> 100,025	<hr/> 100,00	<hr/> 99,35

(1) I, II. Waltershausen. Lasaulx. Vol. II p. 490.

(2) III. Ricciardi.

*Olivina dell'Etna*

	I (1)	II (2)	III (3)
		Peso specifico 3,410	
SiO <sub>2</sub>	41,01	40,952	41,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64	0,643	0,68
FeO	10,06	10,530	10,13
MgO	47,27	46,805	46,83
NiO	—	0,197	—
CoO	—		—
H <sub>2</sub> O	1,04	0,890	1,33
	<hr/> 100,02	<hr/> 100,017	<hr/> 100,03

*Magnetite*

Peso specifico 4,43

Acido titanico . . . .	11,14
Sesquiossido di ferro . . .	58,86
Protossido di ferro . . . .	30,00
	<hr/>
	100,00 (4)

## CARATTERE GENERALE DELLE LAVE DELL'ETNA.

Il colore delle lave è variabilissimo dal grigio oscuro al cenereo chiaro.

Esse ridotte in finissima polvere messe sulla carta rossa di tornasole ed umettate, lasciano una marcata colorazione bleu.

Tutte le lave dell'Etna da me analizzate, ridotte in polvere ed esposte per mezzo di un filo di platino al dardo del cannello ferrominatorio, si fondono facilmente, in un vetro nero omogeneo, che fortemente, è attirato dai poli della calamita.

(1) Waltershausen. *Vulkanischen Gestein* p. 111.

(2) Waltershausen. *Lasaulx*. Vol. II p. 491.

(3) Ricciardi.

(4) Waltershausen. *Lasaulx* l. c. p. 491.



Le lave polverizzate sono più o meno attratte dalla calamita prima e dopo la calcinazione (1).

Per l'azione del calore subiscono lievi perdite da attribuirsi ad acqua di combinazione e non a fluoruri perchè in queste lave non se ne riscontrano.

Gli acidi clodridro, nitrico e solforico intaccano facilmente le lave. Le cimentai pure con acqua distillata a caldo e con acqua satura di anidride carbonica, e per risultato ne ebbi che in piccola quantità le lave venivano disciolte.

Trattate con acidi, alcune venivano intaccate con leggiero svolgimento di gas che riconobbi per anidride carbonica, ma in così piccola quantità da poter essere trascurata.

### *Metodo seguito nell'analisi.*

Siccome non si disgrega che incompletamente cogli acidi la roccia doleritica che compone le masse eruttate dall'Etna in epoche differenti, io ricorsi quasi sempre al metodo Deville (2) alla mescolanza di carbonato sodico potassico, tanto per la disgregazione, quanto per la determinazione dei componenti ad eccezione dei soli alcali nel decomporre la roccia col secondo metodo.

Prefissomi di prendere le medie di tre analisi eseguite sui campioni di ciascuna lava, ricorsi ad altri metodi d'analisi suggeriti da illustri analisti. Provai p. e. con l'acido fluoridrico proposto dal Berzelius per attaccare i silicati, come anche con quello dettato da Fellenberg-Rivier che consiste nel mescolare il silicato con quattro parti di cloruro di calcio ed una di idrato di bario; esperimentai pure il metodo di Smith per la disgregazione, di mescolare cioè, il silicato nella proporzione di una di silicato con 3 o 4 parti di carbonato di bario e due parti di cloruro di bario.

Non trascurai neanche il metodo di Deville con le modificazioni suggerite dal chiarissimo Prof. Alfonso Cossa che qui riproduco:

« Si fonde la roccia silicea finamente polverizzata, e calcinata a temperatura elevata a segno da espellere l'acqua e l'anidride carbonica, con poco più di un terzo del suo peso di carbonato calcico puro e preparato artificialmente. Si scioglie il prodotto della fusione nell'acido nitrico avente una densità di 1,25. Si evapora a secchezza

(1) Annales de Chim. Phy. Vol. XLI p. 236. Kennedy. Lave de Catania. Ses propriétés physiques, son analyse.

(2) H. Sainte Claire Deville. Ann. Ch. Phy. Serie III Tom. XXXVIII. 1853.

la soluzione acida e si lascia il residuo esposto per alcune ore alla temperatura di circa 250°. Quindi si fa bollire il residuo con una soluzione di nitrato ammonico a cui s'iausi aggiunte alcune gocce di ammoniaca. La calce, la magnesia, gli alcali, passano nella soluzione ammoniacale, mentre gli altri componenti rimangono nel residuo insolubile. Facendo digerire il residuo con acido nitrico alla temperatura di circa 60°, si separa la silice dagli ossidi di ferro e di alluminio. Si fonde la silice con bisolfato potassico per separare quella porzione di acido titanico che per avventura può contenere. Dalla soluzione acida si precipitano insieme l'allumina e l'ossido di ferro; si fonde il precipitato con bisolfato potassico. Alla soluzione acquosa del prodotto della fusione precedente si aggiunge un eccesso d'idrato di potassio; quindi si scioglie l'ossido ferrico nell'acido nitrico e lo si precipita nuovamente con ammoniaca. Quindi con carbonato ammonico si prova se l'allumina precipitata dalla sua soluzione alcalina contiene glucina o altre sostauze.

La soluzione di nitrato ammonico contentente in soluzione la calce, la magnesia e gli alcali viene diluita con acqua e quindi trattata alla temperatura ordinaria con ossalato ammonico. L'ossalato calcico ridiscioltto e quindi nuovamente precipitato onde scevrrarlo da ogni traccia di ossalato magnesiacco, viene convertito alla temperatura del calor bianco in ossido di calcio. Si conosce la quantità di calce contenuta nella roccia sottraendo dalla quantità di calce ottenuta nel modo ora descritto quella porzione corrispondente al carbonato calcico impiegato per scomporre la roccia.

Nella soluzione separata dall'ossalato calcico si espelle col calore la maggior parte dei sali ammoniacali; si decompone il residuo con un eccesso di acido ossalico, e con acqua si separano i carbonati alcalini dalla magnesia; si convertono i carbonati in cloruri e finalmente col cloruro platinico si isola col solito metodo la potassa dalla soda (1).

È vero che Deville non ha compreso l'acido fosforico nel metodo originale da lui proposto, ma questo trovandosi nelle rocce, resta unito al ferro e all'allumina, quindi separando il ferro dall'allumina (2) l'acido fosforico resta con quest'ultima.

Seguendo il metodo suggerito da Rivot per la separazione del

(1) A. Cossa. Ricerche di chimica mineralogica sulla Sienite del Biellese. Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino. Serie II. Tomo XXVIII.

(2) Deville. l. c. p. 21 e 22.

ferro dall'allumina (1) l'acido fosforico va calcolato con l'allumina e per conseguenza diventa causa d'errore nell'analisi.

Oltre questi due metodi ne ho seguito altri indicati dal Fresenius (2) dal Girard (3) dal Rose (4) e dal Derome (5) (con quest'ultimo metodo si ha perdita di calce e magnesia trattenute dal precipitato di ferro, di allumina e di fosfati terrosi).

Ma nessuno dei metodi succennati mi ha dato risultati comparabili a quelli ottenuti determinando direttamente l'acido fosforico col metodo di Sonnenschein (6).

Ho provato seguendo il metodo d'analisi di Deville, di sciogliere l'allumina, dopo la separazione del ferro, nell'idrato potassico, di rendere acida la soluzione con acido nitrico, e di precipitare l'acido fosforico col reattivo molibdico. I risultati che ne ho ottenuto sono abbastanza soddisfacenti.

Seguendo il metodo Deville il ferro, l'allumina e l'acido fosforico si separano perfettamente dalla calce e dalla magnesia, mentre ciò non avviene quando si disgrega una roccia con carbonato sodico-potassico. Costantemente ho avuto occasione di osservare che assieme al precipitato ottenuto con cloruro d'ammonio ed ammoniaca vi restavano sempre tracce non trascurabili di calce e di magnesia.

Questo fatto non è nuovo (7), però seguendo Fresenius (8) non basta la doppia precipitazione; ma ne occorrono almeno cinque.

Dopo la quinta precipitazione, sciogliendo l'allumina ed il ferro nell'acido cloridrico si aggiunge alla soluzione acida eccesso di potassa caustica per separare il ferro dall'allumina. Poi si raccoglie il ferro sul filtro e al liquido filtrato si aggiunge cloruro di ammonio, per precipitare l'allumina.

Quest'ultima viene anch'essa raccolta sul filtro. Ora aggiungendo al liquido filtrato, separata l'allumina, dell'ossalato ammonico, persino dopo la quinta precipitazione del ferro e l'allumina, si rac-

(1) Rivot. Ann. de Ch. et de Phy. Serie III. Tomo XXX.

(2) Fresenius. Traité d'analyse Ch. quat. 1873 da p. 348 a 353.

(3) Girard. Comptes Rendus LIV, 468.

(4) H. Rose. Ch. Analyt. Analyse quant. da p. 724 a 732.

(5) P. Derome. Comptes Rendus. Secondo semestre 1879 p. 952.

(6) Journal f. prakt. Chem. LIII. 343.

(7) Rose l. c. vedi separazione dell'allumina dalla calce e magnesia p. 65, 69, 72.

(8) l. c. p. 474, 482, 487, 78.

coglieva non di meno dopo un certo tempo in fondo al bicchiere un leggiero precipitato che riconobbi per calce e magnesia.

Ad evitare questo inconveniente che potrebbe causare delle perdite di sostanza e quindi dati analitici inesatti, ho operato nel seguente modo: disgregavo la roccia con carbonato sodico potassico, poscia separata la silice, precipitavo con cloruro di ammonio ed ammoniaca il ferro, l'allumina e i fosfati dalla soluzione cloridrica, raccoglievo il precipitato sul filtro e mettevo da parte il liquido filtrato e così per due volte di seguito. Indi scioglievo il precipitato con acido cloridrico ed alla soluzione aggiungevo eccesso di potassa caustica, raccoglievo il ferro precipitato, lo ridiscioglievo con acido cloridrico e poscia lo precipitavo di nuovo con la potassa a caldo avendo cura di agitare continuamente. Raccoglievo di nuovo il precipitato lo ridiscioglievo in acido cloridrico e da questa soluzione lo precipitavo con ammoniaca (1).

Il liquido filtrato dopo l'ultimo trattamento del precipitato con la potassa poteva contenere ancora allumina, quindi l'univo all'altro che ne conteneva la maggiore quantità; allora con cloruro di ammonio precipitavo l'allumina a caldo, poscia la raccoglievo sul filtro. Il liquido separato dall'allumina per filtrazione, lo aggiungevo alla soluzione che conteneva la principale quantità di calce e magnesia che venivano in seguito precipitate coi noti metodi.

Le lave dell'Etna contengono il ferro allo stato ferroso per la massima parte; per determinarlo ricorsi al metodo di Mitscherlich, cioè di riscaldare in tubo chiuso a  $+ 200^{\circ}$  una parte della roccia finamente polverizzata con una mescolanza di tre parti di acido solforico ed una di acqua. Disgregata la roccia, col permanganato potassico determinavo la quantità del sale di ferro al minimo. Nei prospetti d'analisi metto tracce di sesquiossido di ferro perchè è in quantità trascurabile.

(1) Il ferro così pesato contiene sempre acido fosforico, ma non tutto quello che si era precipitato col ferro e coll'allumina; perchè nella separazione di questi due corpi con la potassa, una porzione di acido fosforico viene disciolto. Per avere dati esatti, dopo la pesata del ferro, esso deve sciogliersi in acqua regia. La soluzione poi deve essere portata a secco e il residuo, ripreso con acido nitrico, si filtra. Indi nel filtrato si precipita l'acido fosforico col reattivo molibdico, e determinane la quantità si sottrae dal ferro.

## LAVA LARMISI.

La corrente lavica denominata Larmisi consta di una massa di color grigio scura, porosa, disseminata, di piccoli cristallini di Olivina; i cristalli di Labradorite sono aghiformi. La lava ridotta in polvere è di color piombino chiaro che per l'azione del calore prende una tinta piombino-chiaro-rossastro.

*Densità con la bocchetta:*

	Quantità	Temperatura	Peso specifico
gr.	1,251	19°C.	2,786
„	1,148	„	2,773
„	1,350	„	2,793
„	0,932	„	2,778
„	3,115	„	2,776
Media			2,781

*Composizione complessiva della lava Larmisi.*

Anidride silicica . . . . .	46,05
Anidride titanica . . . . .	0,47
Anidride solforica . . . . .	0,23
Anidride fosforica . . . . .	2,65
Cloro . . . . .	tracce
Ossido ferroso (tracce ferrico) . . . . .	11,18
Ossido d'alluminio . . . . .	19,29
Ossido di manganese . . . . .	0,59
Ossido di calcio . . . . .	10,81
Ossido di magnesio . . . . .	3,69
Ossido di potassio . . . . .	0,73
Ossido di sodio . . . . .	3,55
Perdita per calcinazione . . . . .	1,08
<hr/>	
	100,27

## LAVA DELL'OGNINA.

La massa di questa lava è piuttosto porosa e lascia distintamente discernere i minerali che la compongono. Essa è di color bigio mentre polverizzata è di color cenere, il quale per la calcinazione acquista una tinta cenere rossastra leggiera.

*Densità presa con la bocchetta con*

gr. 0,875 a + 16° C.	2,805
„ 0,998 „	2,812
„ 1,234 „	2,808
„ 1,045 „	2,822
„ 0,879 „	2,815

Media = 2,811

*Composizione complessiva della lava dell'Ognina.*

Anidride silicica . . . . .	50,23
Anidride titanica . . . . .	0,31
Anidride fosforica . . . . .	3,16
Anidride solforica . . . . .	0,08
Cloro . . . . .	tracce
Ossido ferroso . . . . .	10,48
Ossido di manganese . . . . .	0,52
Ossido di alluminio . . . . .	15,55
Ossido di calcio . . . . .	11,73
Ossido di magnesio . . . . .	5,09
Ossido di potassio . . . . .	0,51
Ossido di sodio . . . . .	2,78
Perdita per calcinazione . . . . .	0,45

---

100,89

ANTICA LAVA SOTTOPOSTA A QUELLA DEL ROTOLO. PROBABILMENTE  
APPARTIENE ALLA LAVA DELL'OGNINA (SCIUTO PATTI).

L'impasto di questa lava è piuttosto omogeneo e compatto, e si discernono i componenti mineralogici. In massa la lava è di color grigio chiaro, ridotta in finissima polvere è di color cenere, mentre per l'azione del calore la tinta diventa più oscura tendente al rossastro.

*Densità presa con la bocchetta con*

gr. 0,837 a + 15° C.	2,812
„ 1,743 „	2,817
„ 2,041 „	2,816
„ 0,839 „	2,813
„ 1,809 „	2,809

Media 2,813

*Composizione complessiva della lava sottoposta  
a quella del Rotolo*

Anidride silicica . . . . .	50,30
Anidride titanica . . . . .	0,38
Anidride fosforica . . . . .	3,21
Anidride solforica . . . . .	0,11
Cloro . . . . .	tracce
Ossido ferroso (tracce ferrico) . . . . .	12,05
Ossido di manganese . . . . .	0,49
Ossido di alluminio . . . . .	14,67
Ossido di calcio . . . . .	10,72
Ossido di magnesio . . . . .	5,35
Ossido di potassio . . . . .	0,56
Ossido di sodio . . . . .	2,63
Perdita per calcinazione . . . . .	0,21
	<hr/>
	100,68

**LAVA FRATELLI PII.**

La lava denominata Fratelli Pii è compatta, di color grigio semichiaro, ridotta in finissima polvere è di color terra d'ambra naturale, la quale per la calcinazione passa al piombino che si avvicina al grigio.

*Densità.* Venne presa con la boccetta con

gr. 0,811 a + 17° C.	2,689
» 1,124       »	2,687
» 1,331       »	2,676
» 2,896       »	2,674
» 0,927       »	2,680

Media = 2,681

*Composizione complessiva della Lava Fratelli Pii.*

Anidride silicica . . . . .	51,73
Anidride titanica . . . . .	0,54
Anidride fosforica . . . . .	3,65
Anidride solforica . . . . .	0,21
Cloro . . . . .	tracce
Ossido ferroso (tracce ferrico) . . . . .	11,23
Ossido di manganese . . . . .	0,71
Ossido di alluminio . . . . .	14,68
Ossido di calcio . . . . .	9,78
Ossido di magnesio . . . . .	4,11
Ossido di potassio . . . . .	1,24
Ossido di sodio . . . . .	2,98
Perdita per calcinazione . . . . .	0,48
	<hr/>
	101,84

LAVA DEL PONTE DELL'OGNINA GIUDICATA COEVA A QUELLA  
DEI FRATELLI PII DI CATANIA.

Essa costa di una massa compattissima nella quale per la grande omogeneità non si discerne altro che qualche feldspato aghiforme, con rarissimi e piccoli cristalli di pirosseno.

La lava è di color cenerino chiaro; ridotta in polvere è di color cenere rossastra leggiera il quale pel calore passa al cenerino rossastro leggiero.

*Densità.* La densità venne presa con la boccetta

Quantità	Temperatura	Peso specifico
gr. 0,522	+ 16°C.	2,649
„ 0,733	„	2,668
„ 2,537	„	2,655
„ 0,986	„	2,661
„ 1,024	„	2,659
Media		2,658



*Composizione complessiva della lava del ponte dell'Ognina.*

Anidride silicica . . . . .	55,66
Anidride titanica . . . . .	0,38
Anidride solforica . . . . .	0,06
Anidride fosforica . . . . .	3,67
Cloro . . . . .	tracce
Ossido ferroso . . . . .	10,83
Ossido di manganese . . . . .	0,43
Ossido di alluminio . . . . .	11,03
Ossido di calcio . . . . .	11,13
Ossido di magnesio . . . . .	4,76
Ossido di potassio . . . . .	0,48
Ossido di sodio . . . . .	2,37
Perdita per calcinazione . . . . .	0,26
	<hr/>
	101,01

**LAVA CARVANA, 122 A A. G. C.**

In massa questa lava è piuttosto compatta, si discernono distintamente i componenti mineralogici con predominio di labradorite.

Il colore della lava Carvana è grigio chiaro; se polverizzato è di color cenere che per la calcinazione prende una tinta più oscura rossastra.

*Densità* col metodo della boccetta con

gr. 3,041 a + 19° C.	2,830
» 1,765 »	2,841
» 0,893 »	2,843
» 2,004 »	2,838
» 1,437 »	2,847
<b>Media</b>	<b>2,835</b>

*Composizione complessiva della lava Carvana.*

Anidride silicica . . . . .	49,63
Anidride titanica . . . . .	0,47
Anidride fosforica . . . . .	3,07
Anidride solforica . . . . .	0,17
Cloro . . . . .	0,00
Ossido ferroso (tracce ferrico) . . . . .	10,93
Ossido di alluminio . . . . .	15,27
Ossido di calcio . . . . .	10,87
Ossido di magnesio . . . . .	4,65
Ossido di manganese . . . . .	0,36
Ossido di potassio . . . . .	1,49
Ossido di sodio . . . . .	2,82
Perdita per calcinazione . . . . .	0,35
	<hr/>
	100,08

## LAVA DI CIPALI 253.

Questa lava in massa è di color grigio chiaro, con bellissimi cristalli di augite che si vedono disseminati in gruppi. Ridotta la lava in fina polvere è di color piombino chiaro rossastro che per l'azione del calore diventa più oscura.

*Densità* presa con la boccetta con

gr. 1,395 a + 20° C.	2,784
» 0,943 »	2,757
» 2,137 »	2,773
» 0,842 »	2,767
» 2,049 »	2,763
Media	2,769

*Composizione complessiva della Lava di Cifali.*

Anidride silicica . . . . .	49,43
Anidride titanica . . . . .	0,62
Anidride fosforica . . . . .	3,00
Anidride solforica . . . . .	0,29
Cloro . . . . .	tracce
Ossido ferroso (tracce ferrico) . . . . .	12,09
Ossido di alluminio . . . . .	16,83
Ossido di manganese . . . . .	0,39
Ossido di calcio . . . . .	9,57
Ossido di magnesio . . . . .	3,91
Ossido di potassio . . . . .	0,88
Ossido di sodio . . . . .	2,43
Perdita per calcinazione . . . . .	0,69
	<hr/>
	100,13

## LAVA DEL ROTOLO 1881.

La corrente di questa lava è piuttosto compatta e nella massa si discernono nitidi cristalli di olivina e pirosseni con predominio di feldspato. Vista in massa è grigio chiara, polverizzata è di color cenere che prende una tinta più oscura pel calore.

*Densità.* Venne presa con la boccetta

Quantità	Temperatura	Peso specifico
gr. 1,098	+ 19°C.	2,795
„ 2,283	„	2,796
„ 0,828	„	2,788
„ 1,174	„	2,795
„ 1,068	„	2,794

Media = 2,793

*Composizione complessiva della Lava del Rotolo.*

Anidride silicica . . . . .	52,09
Anidride titanica .. .. .	0,87
Anidride fosforica . . . . .	3,22
Anidride solforica .. . . .	0,16
Cloro . . . . .	tracce
Ossido ferroso (tracce ferrico) . . . .	11,61
Ossido di alluminio . . . . .	16,58
Ossido di manganese . . . . .	0,82
Ossido di calcio . . . . .	9,13
Ossido di magnesio . . . . .	3,13
Ossido di potassio . . . . .	0,89
Ossido di sodio . . . . .	2,47
Perdita per calcinazione . . . . .	0,64
	<hr/>
	100,61

## LAVA DEL CROCIFFISSO 1381.

Questa lava è di color grigio-scuro screziata in bianco dai cristalli di Labradorite; la sua polvere è più chiara della massa compatta, mentre calcinata acquista una tinta cenericcio-rossastra.

*Densità* presa con la boccetta con

gr. 1,075 a + 16° C.	2,665
„ 1,403 „	2,667
„ 0,823 „	2,659
„ 2,013 „	2,664
„ 1,852 „	2,665

Media = 2,664

*Composizione complessiva della Lava del Crocifisso.*

Anidride silicica . . . . .	50,61
Anidride titanica . . . . .	0,51
Anidride fosforica . . . . .	1,80
Anidride solforica . . . . .	0,15
Ossido ferroso (tracce ferrico) . . . . .	10,67
Ossido di manganese . . . . .	0,52
Ossido di alluminio . . . . .	15,67
Ossido di calcio . . . . .	11,35
Ossido di magnesio . . . . .	5,10
Ossido di potassio . . . . .	0,67
Ossido di sodio . . . . .	3,42
Perdita per calcinazione . . . . .	0,10
	<hr/>
	100,57

**LAVA DELLA GRANDE ERUZIONE DELL'ANNO 1669.**

Di questa eruzione lo Spallanzani (1) così ne scrisse: « Se poi fermeremo lo sguardo alla superficie del suolo Catanese, incontreremo per ogni dove immense congerie di lave, tra le quali è famosissima quella che nel 1669, squarciato un fianco dell'Etna, inondò con infinita rovina uno spazio di quattordici miglia di lunghezza, sopra tre o quattro in larghezza, e soverchiò le mura di Catania, e coperta una parte di Lei, andò infine a precipitarsi nel mare ».

La massa complessiva della lava è piuttosto compatta e lascia discernere bellissimi cristalli di pirosseni, dei cristalli di labradorite e qualche granello di olivina.

Secondo Abich (2) questa lava può considerarsi come costituita da 54,80 di Labradorite, 34,16 di Augite (pirosseno), 7,98 di olivina e 3,06 di ossido magnetico.

Un campione di lava da me raccolto presenta un principio di decomposizione dalla parte esposta agli agenti atmosferici; ma l'alterazione non è tale da lasciar discernere un pollice di roccia disgregata come fin dal 1766 scrisse di avere osservato il conte Borch.

La parte della lava dell'anno 1669, esposta all'aria presenta

(1) Spallanzani. Viaggi alle due Sicilie. T. 1. Milano MDCCCXXV.

(2) Abich. Annales des Mines 4<sup>a</sup> Serie. Vol. 2. p. 610, 611; anno 1842.

un principio di disfacimento. Questo è più marcato nei cristalli di augite perchè hanno perduto il loro aspetto cristallino e al loro posto non si osserva altro che una macchia rossastra, mentre i cristalli di labradorite hanno resistito di più all'influenza atmosferica, poichè essi hanno perduto il solo splendore. Ma ad occhio nudo si discernono le faccette prismatiche ricoperte da leggero strato opalescente.

La presenza di cristalli di olivina è rivelata da macchiette gialle.

La massa lavica è di color grigio chiaro, polverizzata è di color piombino chiaro che per la calcinazione prende una tinta più oscura.

*Densità.* La densità venne presa col metodo della boccetta con

gr. 1,155 a + 20° C.	2,813
„ 2,078 „	2,821
„ 1,258 „	2,840
„ 0,803 „	2,809
„ 1,087 „	2,787
Media	2,812

*Composizione complessiva della lava del 1669.*

Anidride silicica . . . . .	49,27
Anidride titanica . . . . .	1,02
Anidride fosforica . . . . .	3,47
Anidride solforica . . . . .	tracce
Cloro . . . . .	tracce
Ossido ferroso (tracce ferrico). . . . .	11,08
Ossido d'alluminio . . . . .	15,06
Ossido di manganese . . . . .	0,41
Ossido di calcio . . . . .	11,28
Ossido di magnesio . . . . .	4,51
Ossido di potassio . . . . .	0,51
Ossido di sodio . . . . .	1,59
Perdita per calcinazione . . . . .	0,76
	<hr/>
	100.96

LAVA DELL'ERUZIONE DEL 1852 RACCOLTA DALLA CAVA  
IN VICINANZA DEI MOLINI DI ZAFFERANA

La lava della grande eruzione del 1852 è compatta e nella massa si discernono facilmente i principali minerali che la compongono. In

massa è di un color piuttosto grigio oscuro, polverizzata è di color cenere.

*Densità* col metodo della bocchetta con :

gr. 1,310 a + 16,5 C.	2,799
» 1,300 »	2,815
» 0,727 »	2,820
» 2,129 »	2,803
» 2,897 »	2,807
Media	2,809

*Composizione complessiva della lava del 1852.*

Anidride silicica . . . . .	49,17
Anidride titanica . . . . .	0,49
Anidride solforica . . . . .	0,09
Anidride fosforica . . . . .	3,21
Cloro . . . . .	tracce
Ossido ferroso (tracce ferrico) . . . . .	10,64
Ossido di alluminio . . . . .	20,53
Ossido di manganese . . . . .	0,58
Ossido di calcio . . . . .	9,81
Ossido di magnesio . . . . .	2,21
Ossido di potassio . . . . .	0,88
Ossido di sodio . . . . .	2,89
Perdita per calcinazione . . . . .	0,22
	<hr/>
	100,72

#### LAVA DELL'ERUZIONE DEL 1879 RACCOLTA A PASSO PISCIARO

La lava dell'ultima eruzione dell'Etna è compatta di color grigio chiaro ceruleo, polverizzata è di color grigio chiaro il quale per la calcinazione prende una tinta terra d'ambra chiara rossastra.

*Densità* presa con la bocchetta con

gr. 0,906 a + 20° C.	2,687
» 1,227 »	2,647
» 2,562 »	2,676
» 1,007 »	2,668
» 1,210 »	2,674
Media	2,670

*Composizione complessiva della lava del 1879.*

Anidride silicica . . . . .	49,66
Anidride titanica . . . . .	0,67
Anidride solforica . . . . .	0,11
Anidride fosforica . . . . .	1,71
Cloro . . . . .	tracce
Ossido ferroso (tracce ferrico) . . . . .	12,07
Ossido di manganese . . . . .	0,63
Ossido di alluminio . . . . .	18,08
Ossido di calcio . . . . .	9,60
Ossido di magnesio . . . . .	4,21
Ossido di potassio . . . . .	0,84
Ossido di sodio . . . . .	2,49
Perdita per calcinazione . . . . .	0,37
	<hr/>
	100,44

La ridente posizione di questa città favorita dalla natura, è resa ancora più amena dalla lussureggiante vegetazione delle piante che ne popolano i dintorni.

Sulla fertilità dei terreni catanesi ecco ciò che ne scrisse l'illustre Spallanzani (1).

« Non occorre quasi ch'io il dica, perchè è notizia troppo trita, che la regione inferiore dell'Etna montagna che attraversai, e che dal Catanese lido ascende dodici miglia verso la sommità, e sopra ogni credere ricchissima di pascoli e d'alberi fruttiferi d'ogni maniera. »

In appendice all'istessa pagina si legge:

« La fertilità di questa regione è stata decantata dalla maggior parte degli autori che scritti hanno dell'Etna, tra' quali si distinguono Stabone e Fazello ma sopra ogni altro Pietro Bembo, che dopo l'aver visitato quel monte ne compose un graziosissimo dialogo. Dietro a sì numerose descrizioni di tal regione, e dopo che il Borelli, ha più d'un secolo, credette cosa affatto superflua il descriverla egli, non sappiamo per chi abbia voluto scrivere il Brydone nel raccontare i prodigi di quel fertilissimo suolo.

(1) Lazzaro Spallanzani. Viaggi alle due Sicilie t. I. p. 164, Milano MDCCCXXV.



Brydone dunque prese a scrivere di un fatto che fu omesso dall'illustre Descrittore della eruzione del 1669, ed io un secolo e più dopo Brydone sono tentato a dire di cose conosciute fin da remotissimi tempi.

Il certo si è che nell'avvicinarsi a Catania chi giunge da Messina, resta stupefatto della lussureggiante vegetazione di piante svariatissime, e quel che più mi colpì si fu il vedere che su striscie scure e tetre ove difficilmente allignano altre piante, vegeta in modo sorprendente l'ulivo, mentre questa pianta in generale per attecchire bene richiede terreno piuttosto calcareo argilloso. Però sulle lave eruttate dall'Etna essa si contenta di una semplice fenditura, o a picco o nella informe massa (1).

Questa pianta se fa meraviglia pel modo rigoglioso con cui si sviluppa non agevola affatto la disgregazione della roccia colle sue radici come fa portentosamente il fico d'india. Bastano pochi anni, perchè una lava occupata dai fichi d'india cominci ad avere uno stratarello di terreno, ove senza indugio l'agricoltore siciliano semina lino, frumento o qualche leguminosa (2).

All'utile effetto dei fichi d'india si uniscono gli agenti atmosferici e questi uniti, agiscono in modo che dopo una serie di anni piuttosto limitata, rendono a coltivazione zone che mettevano melanconia a vederle.

Tra le lave vomitate dall'Etna ve ne sono di quelle che difficilmente sono attaccate dagli agenti atmosferici e che non danno asilo alle piante, mentre ve ne sono altre in cui avviene il contrario; come per esempio quella dell'eruzione del 1852 che nelle vicinanze di Zafferana è ricoperta di ginestre e fra non molti anni sarà certo resa coltivabile.

Riguardo alla produttività i terreni di Catania e dei suoi dintorni sono classati tra i più fertili d'Europa, ma nessuno che io sappia ha dato finora una spiega di questo fatto.

Esaminando i quadri indicati la composizione chimica comples-

(1) Nel Veronese l'ulivo non attecchisce bene su terreni formati per la disgregazione di rocce vulcaniche eruttate sul luogo per deficienza di calce—*Bullettino* N. 4—Anno 1875—*Stazione Agraria di Verona* p. 52.

(2) Spallanzani l. c. p. 163. Accennando alle esperienze fatte dal Principe Biscari sulla lava del 1669 scrisse:

« I soli fichi opunzia (*cactus opuntio* Linn) lussureggiano copiosamente. Ma è troppo noto che cotal arbusto è amatissimo dalle lave, senza lasciar di appigliarsi e di sorgere a grandi altezze, e di fruttificare largamente sulle più sterili.

siva delle lave Etnee, non sfuggirà a chicchessia la quantità di anidride fosforica e di sostanze alcaline. Mi pare strano come molti analisti che si sono occupati della chimica composizione delle correnti laviche, abbiano potuto trascurare di ricercare l'acido fosforico mentre tutti sanno che quest'acido contenuto o introdotto in un terreno (che certo risulterebbe dalla disgregazione delle lave suddette) darebbe a questi terreni un valore valutabile con una data quantità di sostanze alimentari.

Il chiarissimo prof. O. Silvestri accennò nella sua dotta pubblicazione sull'eruzione dell'Etna del 1863-65, al fatto che in quelle lave, egli aveva trovato tracce di anidride fosforica. Pure il Waltershausen parlando dei componenti delle lave Etnee, dice che il fosforo (allo stato di fosfato di calce) vi si trova in piccola quantità (1). Però egli osserva di aver trovato apatite in tutte le lave, e specialmente nelle lave del 1669 e del 1852 (2).

Nelle lave da me analizzate non si tratta di tracce, ma di quantità piuttosto rilevante qualora la si confronti con quella che si riscontra nei terreni considerati come fertili.

La quantità da me rinvenuta in tutte le lave si può calcolare che ascende in media a circa il 3 per cento, quantità che si rende rilevante qualora noi consideriamo l'Italia meno fortunata di altri paesi come la Spagna, la Francia, l'Inghilterra, ecc. ecc. che hanno depositi di apatite, fosforite o nodoli fosfatici. In Italia però secondo il Prof. Capellini vi sono alcune Provincie dove le terre cimiteriali per la loro ricchezza in fosfati sono vantaggiosamente utilizzate come ingrassi.

Anticamente la Sicilia e la Sardegna erano considerati come i granai di Roma, mentre oggi forse non producono neanche quanto basti alla popolazione che le abita.

E ciò avviene non solo nella Sicilia e nella Sardegna, ma ancora in molte regioni dell'Asia minore e dell'Africa settentrionale anticamente fertilissimi ed ora sterili.

Arrogi che le immense pianure degli stati dell'America settentrionale in altri tempi rinomate per la loro fertilità, oggi sono sterilitate senza che da alcuno se ne sappia dire la ragione. La sterilità dei terreni situati nelle contrade suaccennate, deve attribuirsi alla continua coltivazione di cereali la quale esaurirà completamente il ter-

(1) l. c. p. 485.

(2) l. c. p. 492.

reno, togliendogli senza nessuna restituzione ciò che ne formava la ricchezza.

Il popolo Inglese che per coltivazione non ha chi l'uguagli, venti anni fa da un ettara di terreno ricavava 30 ettolitri di cereali, ed oggi ne ricava più di 35 ettolitri, ed i Mecchy, i Law, i Kennedy raggiunsero nientemeno che circa 70 ettolitri per ettara (1).

Quest'aumento spiega che la produzione dei terreni è sempre in rapporto coi fattori immediati e mediati della vegetazione di cui possono alimentarsi le piante.

Le piante per mezzo delle loro radici ed organi appendicolari assorbono gli alimenti dall'aria e dal terreno, senza riguardo allo stato chimico dell'alimento che loro deve servire di nutrizione; esse per esempio si assimilano con le loro radici l'acido fosforico delle apatite, delle fosforite come si assimilerebbero l'acido fosforico contenuto nel guano e nel letame.

Gli Inglese convinti di questo importante fatto, cioè che l'acido fosforico introdotto nel terreno ne aumenta la produzione, principalmente dei cereali si dettero a cercare le sostanze che ne contenevano in tutte le parti del mondo, senza neanche tralasciare le ossa umane. Basta ricordare che non li disgustò il pensiero di toccare ciò che di più sacro si ha al mondo, gli avanzi dei morti, tanto che il Liebig li chiamò *vampiri dell'agricoltura*.

Gli ossuari gloriosi di Waterloo, di Iena e Austerlitz servirono agli Inglese per produrre pane e carne!

Essi esaurirono i depositi guaniferi del Kinkas e i depositi di fosforite della Svezia, e tutt'ora investono milioni tutti gli anni per acquistare i residui delle ossa che vengono adoperati per la purificazione dello zucchero (2).

Ora disaggregandosi col tempo le lave vomitate dall'Etna tutto ciò che oggi offre un aspetto triste sarà tanto terreno guadagnato all'agricoltura, come dimostra l'esempio di altri terreni della medesima costituzione e che un giorno sterili campi di lave, oggi com-

(1) La media della produzione dei cereali in Italia non oltrepassa gli undici ettolitri per ettara e scende fino a 6,20 (Sondrio).

(2) In Italia non solo è poco conosciuta l'industria dei concimi fosfati, ma ne esportano tutti gli anni le ossa all'estero. Nel 1865 la esportazione delle ossa raggiunse la cifra di oltre quattro milioni di chilogrammi, ed il valore di queste ossa tradotte in granaglie corrisponderebbe a 100 milioni di frumento. Pavesi, I concimi all'Esposizione di Londra nel 1862, vol. IV, p. 186.

pensano lautamente il lavoro dell'agricoltore. E questo splendido risultato si deve per l'appunto alla quantità di acido fosforico contenuto prima nella lava stessa e poi nel terreno formatosi in seguito sua disaggregazione.

Se all'acido fosforico dò la massima importanza, non devo trascurare che vi sono altri composti come quelli del ferro e dei sali potassici, i quali come tosto dirò, pure aumentano la fertilità dei terreni.

Il ferro allo stato ferroso forma circa l'ottava parte delle rocce dell'Etna, questo sale per la disaggregazione ed ossidazione passa a sesquiossido. Il sale ferroso, se è causa di sterilità nei terreni paludosi e di quei terreni in cui abbonda, invece nella formazione del terreno dei dintorni di Catania non può arrecar nessun danno. Imperocchè il sale ferroso contenuto nella lava, nell'atto della disaggregazione passa allo stato di sale ferrico perdendo ogni effetto nocivo sulle piante. Ed i fatti confermano questa asserzione giacchè i terreni formatisi per la disaggregazione delle rocce dell'Etna sono tutti ubertosi.

I sali ferrici contenuti in un terreno nelle quantità su accennate riescono di vantaggio all'agricoltura, perchè essi si prestano a far da veicolo per alcuni materiali molto utili per le piante. I carbonati alcalini e quelli di calce e magnesia, possono scambiare la base dando origine a sali più diffusibili e quindi più facilmente assimilabili dalle piante, offrendo inoltre il ferro che è tanto necessario per la formazione delle piante stesse.

Oltre le su accennate reazioni che avvengono nell'interno del terreno, i sali ferrici si appropriano l'ammoniaca dell'aria atmosferica la quale una volta assorbita forma sali che trattengono energeticamente l'acqua igroscopica. I sali ferrici riescono ancora vantaggiosi nei terreni; perchè essi ne modificano le proprietà fisiche non solo pel colore e quindi per la tendenza ad assorbire il calore solare, ma anche pel grado d'igroscopicità e per la permeabilità all'acqua e all'aria, tanto da rendere i terreni silicei più consistenti e più caldi in primavera e in autunno ma più freschi in estate.

La potassa qualunque si trovi in piccola quantità nelle rocce Etnee; basta per lo sviluppo delle piante che si coltivano nei terreni di Catania e dei suoi dintorni.

Della importanza capitale che ha la potassa in agricoltura nessuno, credo, oserà dubitare dopo gli splendidi risultati ottenuti da W. Knop, F. Noble, Schroeder, R. Erdmann e confermati da Grangeau e Fliche.

Conchiudo dunque ripetendo che anzitutto l'anidride fosforica, i sali ferrici e la potassa, sono i componenti che impartiscono ai terreni di questi dintorni un grado di produttività così considerevole; ed un evidente e splendido esempio di questa mia asserzione forniscono i terreni della piana di Mascali, i quali formati da detriti di lave provenienti dalla Valle del Bove, danno un reddito netto da superare quello dei terreni dei dintorni di Parigi.

Laboratorio Chimico dell'Istituto Tecnico di Catania. Febbraio 1881.

---

**Sui cinnamati di bario e di calcio;**

**di O. BEBUFFAT.**

---

Il prof. Ogliastro nella sua ultima memoria sulla *sintesi dell'acido ossifenilcinnamico*. (Gazz. Chim. Ital. t. X p. 481) ha comunicato che contemporaneamente a questo acido se ne forma un altro fusibile a  $133^{\circ}$ , che ha considerato come acido cinnamico. Allo scopo di assicurarsene, mi ha incaricato di farne l'analisi, come anche quella di alcuni sali, ed i risultati analitici hanno confermato che la sostanza era veramente dell'acido cinnamico. In questa occasione ho potuto osservare alcuni fatti che credo valga la pena di pubblicare.

Nella letteratura chimica si trova che il cinnamato baritico cristallizza con una sola molecola d'acqua, e per quello di calcio ora è detto (Wurtz Dict. t. I. P. 2. p. 917) che cristallizza con tre molecole di acqua, di cui già tre quarti perde alla temperatura ordinaria ed il resto a  $150^{\circ}$ , ed ora (Selmi. Encicl. Suppl. t. II p. 334) con una molecola e mezza solamente. Io ho trovato che il cinnamato baritico cristallizza con  $2H_2O$  e quello di calcio con  $3H_2O$ .

*Cinnamato baritico.* Il cinnamato baritico è stato preparato, al solito, con idrato di bario ed acido cinnamico, sia di quello ottenuto dal prof. Ogliastro, sia di quello del commercio, e si è fatto cristallizzare frazionatamente svaporando a b. m. la sua soluzione neutra. Cristallizza in bellissime pagliette micacee, od in prismi striati, che sembrano formati dall'aggregato delle cennate pagliette. Io ancora non sono riuscito a trovare le precise condizioni per ottenerlo nell'una o nell'altra forma, dappoichè alle volte sono state le prime

porzioni a cristallizzare in prismi, e le ultime in pagliette, qualche altra volta è avvenuto il contrario. Lasciato, al solito, tra carta alla temperatura ordinaria, il cinnamato baritico ha dato all'analisi i seguenti risultati :

I. Gr. 1,406 di sale (porz. prima , prismi) dopo scaldamento a  $120^{\circ}$ , hanno perduto gr. 0,114 di acqua ;

II. gr. 0,642 di sale (porz. seconda , prismi) dopo scaldamento a  $130^{\circ}$ , hanno diminuito di peso gr. 0,05 ;

III. gr. 0,905 di sale della porzione terza , pagliette , scaldati a  $130^{\circ}$  perdettero gr. 0,07 di acqua ;

IV. gr. 0,572 di sale, porzione quarta, pagliette, scaldati a  $140^{\circ}$  hanno perduto gr. 0,044 ;

V. gr. 1,289 di sale, porzione prima, pagliette, scaldati a  $130^{\circ}$  diminuirono di gr. 0,092 ;

VI. gr. 0,325 di sale , porzione quarta , aghi scaldati a  $130^{\circ}$  diminuirono di gr. 0,026 ;

VII. gr. 0,263 di sale idrato , di quello dell' analisi I, trattati con acido solforico e nitrico lasciarono un residuo di gr. 0,129 di solfato baritico ;

VIII. gr. 0,276 di sale idrato diedero gr. 0,140 di solfato ;

IX. gr. 0,4345 di sale lasciarono gr. 0,213 di solfato ;

X. gr. 0,435 di sale idrato, prima porzione, diedero gr. 0,2145 di solfato ;

XI. gr. 0,2665 di sale idrato, terza porzione, lasciarono gr. 0,1345 di solfato baritico ;

XII. gr. 0,506 del sale dell' analisi segnata I (anidro) scaldati con acido solforico e nitrico lasciarono gr. 0,266 di solfato baritico ;

XIII. gr. 0,203 di sale della determinazione di acqua segnata IV, anidro, diedero gr. 0,108 di solfato ;

XIV. gr. 0,324 di sale dell'analisi V, dopo disseccamento diedero gr. 0,17 di solfato baritico ;

XV. gr. 0,285 di sale, analisi segnata X, secco, diedero gr. 0,154 di solfato ;

XVI. gr. 0,38 di sale secco lasciarono gr. 0,208 di solfato ;

XVII. gr. 0,25 di sale dell'analisi XI, secco, diedero gr. 0,133 di solfato ;

Donde calcolando per % si ha:

	Acqua di cristal.	Bario sale idrato	Bario sale anidro
I	8,10	28,84 (VII)	30,90 (XII)
II	7,78	—	—
III	7,73	—	—
IV	7,69	—	31,27 (XIII)
V	7,29	—	30,84 (XIV)
VI	8	—	—
VIII	—	29	—
IX	—	28,89	—
X	—	28,98	31,77 (XV)
XI	—	29,67	31,28 (XVII)
XVI	—	—	32,18

Per la formola  $(C_9H_7O_2)_2 Ba + 2H_2O$  si calcola :

acqua di cristallizzazione p. %	.	.	7,70
bario sale idrato	.	.	29,33
bario sale anidro	.	.	31,84

*Cinnamato calcico.* Le porzioni di cinnamato baritico cristallizzato in pagliette furono riunite; lo stesso si fece con le porzioni cristallizzate in prismi, e le une e le altre vennero separatamente trasformate in sale di calcio. Si ottennero così due porzioni di cristalli che sembrano identiche e che, dopo lasciate un giorno al solito tra carta, diedero all'analisi i seguenti risultati :

I. gr. 0,944 di sale calcico, proveniente dal sale baritico cristallizzato in pagliette, scaldati a  $150^\circ$  diminuiscono di peso gr. 0,136;

II gr. 1,226 di sale, dal sale di bario cristallizzato in prismi, scaldati a  $140^\circ$  perdettero di acqua gr. 0,171 ;  
cioè per %

	I	II
acqua di cristallizzazione	14,41	13,94

Questi risultati si accordano con la formola  $(C_9H_7O_2)_2 Ca + 3H_2O$ , per la quale si calcola :

acqua % 13,91

Laboratorio di chimica generale della R. Università di Messina, febbraio 1871.





## **Ricerche chimiche sui basalti della Sicilia;**

**nota preliminare di L. BICCIARDI e S. SPECIALE.**

---

A compiere gli studii geologici sui basalti della zona dell'Etna, fatti da Sartorius von Waltershausen (1), abbiamo intrapreso lo studio chimico di queste rocce.

In questa nota preliminare, ci limitiamo a dare i risultati analitici solo di due basalti, dei quali uno specialmente presenta per le particolari condizioni in cui si trova un certo interesse.

Le rocce di cui ci è dato tener parola, appartengono al gruppo basaltico di Paternò, e secondo la distinzione che ne fa il Waltershausen, uno appartiene al banco superiore e l'altro all'inferiore. Il primo basalto è quello di cui fa menzione l'egregio Prof. Silvestri in una sua memoria: *Sopra alcune paraffine ed altri carburi d'idrogeno omologhi che trovansi contenuti in una lava de' l'Etna* (2).

Il basalto petrolifero mostra una struttura omogenea, senza alcuna distinzione netta dei suoi componenti mineralogici, solo vi si scorgono dei piccoli grani di olivina sparsi per la massa, che ne è piuttosto ricca, e delle laminette sottilissime, bianche di labradorite. Essa è accidentata di cellette talvolta grandi, alcune delle quali tappezzate di piccoli cristallini di aragonite, altre piene dell'olio minerale, il quale, appena vien rotta la roccia, si spande con apparenza oleosa e si volatilizza spandendo un odore fortemente bituminoso.

La roccia presa allo stato naturale ha una densità = 2,85 (temp. 15°); dopo fusione il suo peso specifico scende a 2,47. Avvicinata ad un ago calamitato lo devia pochissimo dalla sua posizione normale; mentre dopo fusa è fortemente attirata dalla calamita. Allo stato naturale la roccia perde per la fusione il 3,16 %, mentre dopo completo esaurimento con etere perde solo 1,72 %. La polvere

(1) Der Aetna. Sartorius, von Waltershausen. Leipzig 1880, B. II.

(2) Atti Accadem. Gioenia di Scienze Naturali. Serie III, Vol. XII.

Il prof. Silvestri chiama questa roccia una lava dell'Etna, mentre il Waltershausen la dice un basalto la cui origine è indipendente dall'Etna.

fonde facilmente al dardo della fiamma, in vetro nero opaco, attaccato solo in parte dell'acido nitrico.

L'analisi chimica della roccia, dopo avere eliminati gli idrocarburi, ha dato :

SiO <sub>2</sub>	.	.	.	.	49,98
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.	.	.	.	1,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.	.	.	.	17,72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.	.	.	.	7,44
FeO	.	.	.	.	3,61
CaO	.	.	.	.	10,64
MgO	.	.	.	.	3,49
K <sub>2</sub> O	.	.	.	.	1,87
Na <sub>2</sub> O	.	.	.	.	2,66
Perdita per calcinazione					1,72
					<hr/>
					100,74

L'altra varietà di basalto da noi analizzato appartiene agli ammassi che trovansi nel torrente S. Biagio. Esso presentasi con struttura compatta ed omogenea, lasciando scorgere solamente rari cristalli di olivina. Le poche cavità che sono sparse nella massa, contengono spesso aggruppamenti di cristalli d'arragonite; altre sono tappezzate completamente da una sostanza color rosso-scuro, che guardata con una forte lente d'ingrandimento appare formata di microscopici cristalli; la poca quantità che se ne aveva per le mani, non ci permise una completa analisi; ci riserviamo però darne la composizione, quando completeremo il lavoro sui basalti della Sicilia, che già è in corso.

La roccia allo stato naturale non ha alcuna azione sull'ago calamitato, mentre quando è fusa è fortemente attirata dalla calamita. Una scheggia al dardo della fiamma fonde con subbollimento, emanando vivissima luce.

L'analisi quantitativa della roccia calcinata ha dato :

SiO <sub>2</sub>	.	.	.	.	51,25	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.	.	.	.	0,63	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.	.	.	.	8,35	con tracce di manganese
FeO	.	.	.	.	5,28	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.	.	.	.	13,96	
CaO	.	.	.	.	13,55	
MgO	.	.	.	.	2,19	
K <sub>2</sub> O	.	.	.	.	2,63	
Na <sub>2</sub> O	.	.	.	.	2,65	
					<hr/>	
					100,49	

Peso specifico 2,45 (15°).

La roccia per la calcinazione perde 6,11 %, di cui 4,87 rappresentano anidride carbonica, e 1,24 acqua.

Catania—Febbraio 1881—Laboratorio dell'Istituto Tecnico.

### **Sui derivati azotati della canfora;**

**di E. SCHIFF e P. MAISEN.**

Nell'ultima memoria sull'amidocanfora (1) si fece vedere che distillando una soluzione cloridrica di amidocanfora in una corrente di vapor d'acqua, oltre ad un composto di proprietà neutre, che passa coi vapori acquei, si forma il cloridrato di una base, chiamata canfimide, alla quale l'analisi completa del cloroplatinato assegna la formula  $C_{10}H_{15}N$ .

Essa corrisponderebbe dunque ad una molecola di amidocanfora  $C_{10}H_{17}NO$  meno una molecola d'acqua.

Per quanto paiano semplici le condizioni di formazione di questa base, noi non siamo ancora giunti a fissarla indubitabilmente, giacchè abbiamo ripetuto sei o sette volte la sua preparazione, sempre impiegando considerevoli quantità di materiale, ottenendo però risultati variabili.

Il più delle volte, rimanendo apparentemente nelle stesse condizioni si formò un sale presentante la composizione  $C_{10}H_{17}NO.HCl$  che sarebbe, o il cloridrato di amidocanfora o quello di un idrato di canfimide. La base libera corrispondente a questo cloridrato aveva grandi rassomiglianze colla amidocanfora stessa, però se ne scostava abbastanza da non permetterci di considerarla come identica a questa.

Mentre l'amidocanfora si solidifica istantaneamente dopo la distillazione che avviene a 241-242° C, l'altra base distilla ad una temperatura alquanto più bassa e non si solidifica che con grande lentezza, oppure rimane liquida addirittura, esalando un odore virulento simile a quello della coniina.

Lasciamo dunque indecisa come ed in quali condizioni, nella distillazione del cloridrato di amidocanfora, si formi una volta la can-

(1) Gazz. Chim. X, 360.

fimide ed una volta la base  $C_{40}H_{17}NO$ ; come anche non possiamo decidere se quest'ultima base sia o no identica all' amidocanfora ; alla quale in ogni modo è uguale in quanto alla composizione centesimale.

Cercando dei criterii sperimentali per decidere queste quistioni, ci è stato dato di rinvenire una serie di reazioni interessanti che riferiamo, giacchè come ci siamo assicurati con una numerosa serie di ripetizioni, esse sono indipendenti dalle circostanze nelle quali si è fatta la distillazione della soluzione cloridrica dell'amidocanfora.

Sciogliendo nell'acido cloridrico l'amidocanfora libera e distillata e facendo bollire la soluzione mentre vi passa una forte corrente di vapor d'acqua , si volatilizza un composto giallo che secondo le analisi già riferite ha la composizione espressa dalla formola  $C_{30}H_{31}NO_2$ .

Quando i vapori acquei non trasportano più questa sostanza , ossia quando il distillato è diventato incolore, si sospende la distillazione e si tira a secco la soluzione acida rimasta nel pallone. Si ottiene così un residuo cristallino che è precisamente il cloridrato della base sopradetta , che qualche volta corrisponde alla formola  $C_{40}H_{45}N$  e altre volte alla formola  $C_{40}H_{47}NO$ .

Ma qualunque sia la composizione che essa presenti, sciogliendo nell'acqua il cloridrato secco , aggiungendo alla soluzione un'altra di nitrato potassico in eccesso ed acidificando con acido acetico (tenendo sempre i liquidi a bassa temperatura per l'aggiunta di pezzetti di ghiaccio), dopo pochi istanti si separa alla superficie del liquido un abbondante schiuma gialla che rapidamente si condensa in un magma debolmente cristallina. Dopo un quarto d'ora di riposo si filtra, si lava il prodotto coll'acqua fredda e si asciuga comprimendolo tra carte.

Per purificarlo lo si scioglie in poco etere e si lascia evaporare lentamente alla temperatura dell' ambiente. Si formano così grossi cristalli tabulari gialli che si separano da un poco di materia vischiosa lavandoli con piccole quantità di alcool freddo.

La sostanza fonde a  $73-74^\circ$  senza decomposizione e all'analisi dette i seguenti risultati :

gr.0,2479 di sostanza fornirono gr.0,6109 di  $CO_2$  e gr.0,1785 di  $H_2O$ .

Gr.0,2440 di sostanza fornirono 33,2 cmc. di azoto,

$$t = 14^\circ, B = 760,5$$

ossia in 100 parti :

C %	67,21
H »	8,00
N »	16,00

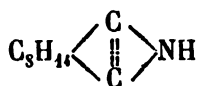
questi dati conducono alla formola



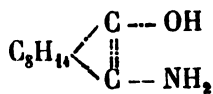
per la quale si calcola

C %	67,41
H »	7,86
N »	15,73

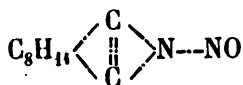
Si possono immaginare due formole di costituzione per questa sostanza secondo che la si faccia derivare o dalla canfimide :



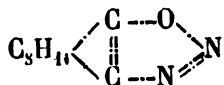
o da un idrato di questa, ossia da una amidocanfara :



Nel primo caso esso sarebbe una nitrosocanfimide :



e nel secondo il diazoderivato libero dell'amidocanfara:



Per potere discutere queste due formole abbiamo ridotto con acido acetico e polvere di zinco il nuovo composto: giacchè in queste condizioni un corpo della prima formola avrebbe dovuto fornire una idrazina secondaria, mentre un corpo di una formola come la seconda, con grande probabilità doveva rigenerare un'amidocanfara.

Infatti si ottenne una base il di cui sale platinico mostrava la composizione di un cloroplatinato di amidocanfara.

174

Gr.0,2955 di sostanza fornirono gr.0,3500 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,1358 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

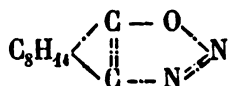
Gr.0,3256 di sostanza fornirono 10,8 cmc. di azoto,

$$t = 14^\circ, B = 759.$$

Gr.0,2414 di sostanza fornirono gr.0,0632 di Pt; ossia in 100 parti :

trovato		calcolato per $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NOHCl})_2\text{PtCl}_4$	
C %	32,30	C %	32,17
H »	5,10	H »	4,82
N »	3,89	N »	3,75
Pt »	26,22	Pt »	26,40

Questo risultato, come anche alcuni altri che più sotto riferirò, indica chiaramente che il composto giallo, ottenuto per l'azione dell'acido nitroso sul cloridrato sopradetto deve corrispondere alla formola :



e farebbe di più supporre che il cloridrato stesso non sia stato altro che cloridrato di amidocanfora, non ostante le analisi, delle quali alcune accennano ad un composto  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ .

Vi sono però altre considerazioni che non permettono senz'altro di ammettere questa conclusione.

Quando si fa bollire la soluzione acida di amidocanfora pura in una corrente di vapor d'acqua, questa porta seco una quantità considerevole del prodotto giallo sopradetto, chiamato dicanforilamina. Evidentemente questo è un prodotto di trasformazione dell'amidocanfora sotto l'influenza dell'acido cloridrico, che dopo qualche tempo cessa di prodursi, dimodochè le acque passano incolore. Ora, se il sale che rimane nella soluzione acida non fosse altro che il cloridrato di amidocanfora immutato, perchè cessa la produzione di dicanforilamina, mentre durano le condizioni che hanno fatto nascere quella trasportata dalla corrente di vapore durante il primo periodo della reazione?

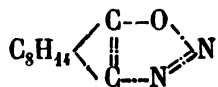
Quelle condizioni possono considerarsi come immutate, giacchè il prodotto della reazione viene continuamente asportato.

Questa considerazione rende dunque poco probabile che il sale cloridrico più volte accennato sia ancora cloridrato di amidocanfora.

Inoltre, se non ostante fosse tale, dando coll'acido nitroso il diazoderivato ora descritto, anche il cloridrato di amidocanfora pura, direttamente preparata per riduzione della nitrocanfora dovrebbe dare questo diazoderivato.

Noi abbiamo fatto dei saggi in proposito rimanendo esattamente nelle condizioni sopra descritte, ma non siamo riusciti ad ottenere dal cloridrato della vera amidocanfora un diazoderivato che per purezza ed abbondanza possa paragonarsi a quello descritto. Il più delle volte ottenemmo piccole quantità di un olio giallo denso che qualche volta in piccola parte si rapprese sulle pareti del vaso in forma di una resina gialla semisolida. Noi non vogliamo dire che assolutamente l'amidocanfora pura non possa dare un simile diazoderivato; solo costatiamo che non lo abbiamo ottenuto nelle nostre prove più volte ripetute. Anzi possiamo aggiungere che negli esperimenti nei quali la distillazione colla corrente di vapor d'acqua non era stata protratta per molto tempo, il cloridrato risultante non ci forniva che pochissimo oppure punto diazoderivato.

Se la formazione di amidocanfora nelle riduzioni di questo diazoderivato non bastasse per stabilire con certezza la natura sua diazoica, la reazione seguente toglierà qualunque dubbio, e lascia considerare come stabilita la formola:



Sappiamo che tutti i diazoderivati riscaldati, sia allo stato secco, sia in presenza di acqua o di alcool, si decompongono con facilità sviluppando dell'azoto libero.

Di questa proprietà caratteristica gode anche il composto in quistione.

Riscandandolo in un matraccio che peschi in un bagno ad olio, alla temperatura di 140° succede un tumultuoso svolgimento di un gas inerte, facilmente riconoscibile per azoto, mentre rimane nel recipiente una sostanza priva di azoto, che distilla facilmente in una corrente di vapor d'acqua.

Si ottiene così una sostanza cristallina giallognola che fonde sopra 120°. Per averla perfettamente pura ed esente di un po' di olio che l'accompagna bisogna scioglierla nell'alcool e precipitare, con acqua.

Dopo tali trattamenti il punto di fusione si alza fino a  $160^{\circ}$  e durante la fusione non avviene decomposizione. La sostanza così purificata si presenta in piccoli cristallini bianchi assai leggeri.

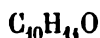
Ha un odore simile a quello della canfora, è insolubile negli acidi e negli alcali. Le analisi eseguite sopra prodotti di 3 preparazioni diverse fornirono i seguenti risultati:

	sostanza	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
I	gr. 0,3873	gr. 1,1300	gr. 0,3336
II	„ 0,2709	„ 0,7930	„ 0,2368
III	„ 0,2843	„ 0,8319	„ 0,2420
IV	„ 0,2642	„ 0,7744	„ 0,2237

ossia in cento parti:

	I	II	III	IV
C %	79,57	79,83	79,80	79,94
H %	9,55	9,71	9,45	9,40

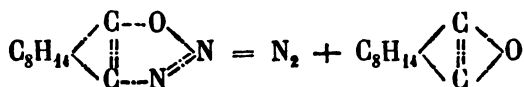
questi dati conducono alla formula:



per la quale si calcola:

C %	80,00
H %	9,33

È dunque avvenuta la semplice reazione che dalla molecola del diazoderivato sono usciti i due atomi di azoto producendo un composto che si può chiamare deidrocanfora, contenendo due atomi di idrogeno di meno della canfora.



Questo è il quarto prodotto conosciuto che corrisponde alla formula grezza  $\text{C}_{40}\text{H}_{14}\text{O}$ , essendo essa comune tanto al carvol quanto al cimentimol ed al timol naturale. La nostra sostanza non essendo un fenol, si avvicinerà più al carvol, che ai timoli, purché questo



realmente corrisponda alla formola  $C_{10}H_{11}O$  e non piuttosto  $C_{10}H_{16}O$ .

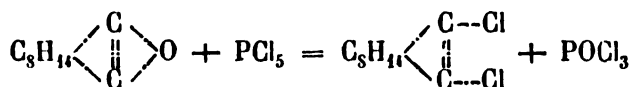
Abbiamo cercato di fare uno studio esteso delle proprietà chimiche della deidrocanfora per paragonare la funzione del suo atomo di ossigeno a quella dell'ossigeno della canfora, ma sfortunatamente la grande difficoltà di ottenere quantità sufficienti di materiale, ci è stato un impedimento insormontabile.

Per dare un'idea quanto sia grande questa difficoltà diremo, che partendo da 500 gr. di bromonitrocanfora (corrispondenti a più di un chilogrammo e mezzo di bromonitrocanfora) e passando per la nitrocanfora — l'amidocanfora — il cloridrato della base sopra discussa — ed il relativo diazoderivato, abbiamo avuto finalmente 35 a 40 grammi di deidrocanfora non ancora perfettamente pura.

Dalle reazioni di questo composto abbiamo constatato quanto segue.

Facendo agire un grande eccesso di amalgama di sodio sulla sua soluzione alcoolica, filtrando e precipitando con acqua, si riottiene la sostanza immutata, presentando la composizione primitiva come lo prova l'analisi n. IV corrispondente a questo prodotto.

Trattato con una molecola di percloruro di fosforo non reagisce subito, ma riscaldando a bagno maria, la massa si liquefa e senza sviluppare vapori di acido cloridrico il percloruro si trasforma in ossicloruro di fosforo. Parebbe dunque che la reazione sia andata secondo questa equazione:



Ma trattando con acqua per eliminare l'ossicloruro e distillando il prodotto solido bianco in una corrente di vapore, pare che l'acqua agisca su questo bicloruro sostituendo parte del suo cloro con ossigeno.

Il composto bianco, assai fusibile purificato per alcune distillazioni col vapore fu analizzato.

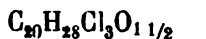
Gr.0,4548 di sostanza fornirono gr.1,0075 di  $CO_2$  e gr.0,2960 di  $H_2O$ .

gr.0,4957 di sostanza fornirono gr.0,5368 di  $AgCl$ .

Ossia in 100 parti:

C %	60,41
H „	7,23
Cl „	26,79

L'unica formola che soddisfi a questi numeri è



che richiede :

C %	60,23
H »	7,02
Cl »	26,72

Non credo però che questi dati bastino per accettare una formola tanto poco intelligibile.

Siamo dolenti di dovere pubblicare queste ricerche in parte ancora incomplete, ma le misere condizioni finanziarie di questo laboratorio, non ci permettono di inoltrarci maggiormente nel costoso campo dei derivati azotati della canfora.

Speriamo che un giorno saremo messi in grado di riassumerli.  
Modena. Laboratorio di chimica generale, febbraio 1881.

#### **Cenno sulle proprietà del bromo nelle bromocanfore;**

**di ROBERTO SCHIFF.**

Nella mia nota (1) intitolata « Sulla posizione del bromo nella bromocanfora » scrissi all'incirca la frase seguente: I fatti riferiti danno il diritto di dire in tesi generale che nella bromocanfora e nei derivati di questa, tanto l'azione della potassa alcoolica quanto dell'idrogeno nascente forniscono prodotti identici.

Questa asserzione era basata sui quattro fatti seguenti:

1. La bromocanfora con potassa alcoolica dà canfora.
2. La bromocanfora con idrogeno nascente fornisce canfora.
3. La bromonitrocانfora con potassa alcoolica si trasforma in nitrocانfora.
4. La bromonitrocانfora con idrogeno nascente fornisce nitrocانfora.

(1) Gazzetta chimica, X, 332.

Mi è stato dato di costatare che anche la bibromocanfora è subordinata a questa regola generale, giacchè tanto con uno come col l'altro degli agenti accennati se ne ottengono gli stessi prodotti.

Montgolfier ha già provato che la bibromocanfora, trattata con idrogeno nascente, sviluppato dall'amalgama di sodio, viene ridotta in canfora ed io posso confermare questo fatto ed inoltre ho trovato che lo stesso risultato si può conseguire impiegando la potassa alcoolica, invece dell'idrogeno nascente.

Sciogliendo la bibromocanfora (p. d. f.  $57^{\circ}$ ) nell'alcole, aggiungendovi della potassa solida e scaldando leggermente, avviene una reazione energica mentre si deposita del bromuro potassico. Il liquido alcoolico precipitato con acqua deposita una sostanza bianca che cristallizza benissimo dall'alcool e che per il punto di fusione a  $76^{\circ}$  e per la composizione centesimale si mostra identica alla bromocanfora ordinaria.

L'analisi fornì i risultati seguenti :

gr.0,3008 di sostanza dettero gr.0,5699 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,1796 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ossia in 100 parti:

trovato		calcolato per	
		$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}$	
C %	51,67	C %	51,94
H „	6,63	H „	6,50

Ho già fatto vedere che questa bromocanfora, per l'azione ulteriore della potassa alcoolica diventa canfora, dimodocchè rimane accertato che anche la bibromocanfora per l'idrogeno nascente e per la potassa alcoolica si trasforma in canfora.

A suo tempo io dedussi dall'insieme delle reazioni, della monobromocanfora che questa debba contenere il gruppo OBr, il quale rende conto di tutte queste reazioni e lascia intendere più agevolmente il distacco del bromo per l'azione della potassa alcoolica e la sua sostituzione con idrogeno. Ma sorge ora la difficoltà di spiegare come anche il secondo atomo di bromo, esistente nella bibromocanfora, possa mostrare le stesse reazioni del primo, mentre degli atomi di ossigeno non ve ne è che uno solo.

Mi sia permesso di fare una breve osservazione sulla letteratura relativa alla bibromocanfora. In tutti i libri moderni e per fino nel fascicolo di supplemento dell'enciclopedia chimica, uscito poche settimane fa, non è citata che una dibromocanfora di Swartz

col punto di fusione  $114,5^{\circ}$  C. ottenuta, così si dice, per una ulteriore bromurazione della bromocanfora ordinaria.

Nell'anno 1874 Moltgolfier (1) e nel 1877 Armstrong e Mattheus (2) hanno ripreparato questa sostanza e questi ultimi autori hanno osservato il punto di fusione  $57^{\circ}$  e anche la bibromocanfora del commercio mostra questo punto di fusione.

Mi sono voluto accertare circa la esistenza e l'identità di queste due pretese canfore bibromurate e partendo dalla bromocanfora seguendo esattamente il metodo descritto da Swarts (3) per ottenere la bibromocanfora a  $114^{\circ}$ , ho invece ottenuto della bibromocanfora col punto di fusione  $57^{\circ}$ , identica a quella descritta dagli autori sopra citati.

L'analisi ne fornì i seguenti risultati :

gr.0,4565 di sostanza dettero gr.0,6456 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,1942 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

	trovato	calcolato per
		$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{O}$
C %	38,57	C % 38,71
H .	4,72	H . 4,51

Si tratta qui forse di un semplice errore di stampa nella memoria di Swarts e che ora da circa 15 anni si comunica da un trattato all'altro.

Modena. Febbraio 1881.

---

### **Esperienze intorno alle fermentazioni dell'acido tartarico :**

**di F. KOENIG.**

---

I prodotti che l'acido tartarico fornisce sotto l'influenza di fermenti sono stati poco studiati finora. È cosa bene nota che dentro a soluzioni di acido tartarico e di tartrati si sviluppano facilmente micellii di muffe, le quali distruggono man mano l'acido tartarico formandone acido carbonico.

(1) Bull. soc. chim. XXIII, 253.

(2) Chem. Soc. 20 dicembre 1877.

(3) Zeitschrift f. Chemie nuova serie II, 805.

Neubauer (Annalen der Oenologie) ha eseguito alcune esperienze intorno a questo soggetto. Egli trovò che in una soluzione di cremore invasa da muffe scema la quantità dell'acido tartarico, e svanisce finalmente non lasciando altro che carbonato di potassa; egli trovò anche che impedendo completamente l'accesso dell'aria, la vegetazione delle muffe stenta, e che la decomposizione dell'acido tartarico non progredisce che assai lentamente.

Bersch (Die Krankheiten des Weins) dice di avere trovato dell'acido acetico come sostanza intermedia nella trasformazione di acido tartarico in acido acetico; la spiegazione esatta ed i dati d'appoggio mancano in questo lavoro. Egli crede identico il fungo (*Penicillium*) che vegeta in soluzioni tartariche, col fermento della malattia tartarica dei vini.

Un vero processo di fermentazione è la decomposizione spontanea del tartrato bruto di calce la quale fu osservata la prima volta da Noellner. Se si espone un tartrato di calce che contenga circa il 20 % di feccia, con una quantità sufficiente di acqua alla temperatura dell'estate, allora si produce fermentazione con sviluppo di acido carbonico e formazione del cosiddetto acido acetobutirrico o acido pseudoacetico in combinazione colla calce.

Adoperando del cremore bruto invece di tartrato di calce, non si forma che acido acetico. Pasteur trovò, che una soluzione di tartrato ammonico con sostanze proteiche entra facilmente in fermentazione, nella quale si decompone l'acido tartarico; mentre in una soluzione di acido racemico non si decompone che l'acido destroracemico (acido tartarico comune), l'acido levoracemico poi resta inalterato. Il Pasteur dice niente dei prodotti che si formano in seguito.

Una soluzione allungata di tartrato ammonico con piccole quantità di fosfato potassico, solfato di magnesia e cloruro di calcio forma un mezzo eccellente per la moltiplicazione e lo studio dei batteri. Aggiungendo ad una tale soluzione una goccia di un liquido putrido, ed esponendola durante alcuni giorni alla temperatura di 30° a 35° vi si formano innumerevoli batteri. Finora nulla vi ha di pubblicato intorno ai prodotti in cui si sdoppia l'acido tartarico. Siccome le decomposizioni dell'acido tartarico sono di massima importanza per lo studio di certe malattie del vino, e siccome le pubblicazioni intorno a questo soggetto contengono molte contraddizioni, io intrapresi degli studi sopra questo argomento, i quali quantunque non siano ancora terminati, mi hanno pure dato finora dei risultati importanti per la chimica, ed io li verrò esponendo in ap-

presso. Fu preparata una soluzione di 10 grammi di acido tartarico neutralizzata esattamente con ammoniaca, e vi si aggiunse un grammo di solfato potassico,  $\frac{1}{8}$  gram. di solfato di magnesia e la stessa quantità di cloruro calcico, finalmente fu allungata la soluzione fino ad un litro. Essa doveva servire per seminarvi dei batteri, il che si voleva fare versandovi una goccia di un liquido putrido, ma anche senza di questo la soluzione s'intorbidò dopo 48 ore, e col mezzo del microscopio vi si poterono vedere numerosissimi batteri della forma di bacchette, le quali essendo tutte eguali rassomigliavano completamente per la forma e la lunghezza al bacterium termo.

La loro moltiplicazione era straordinaria, in modo che dopo 5 a 6 giorni il liquido pareva cambiato in latte allungato, e sul fondo del vaso s'era depositata una sostanza vischiosa rassomigliante al lievito di birra.

La temperatura del locale era di circa 15° C.

Dopo questa prima esperienza disciolsi una quantità di 300 grammi d'acido tartarico in acqua, neutralizzai esattamente con ammoniaca, e dopo avervi mescolate le soluzioni di 10 grammi di fosfato di potassa, di 2 grammi di solfato di magnesia e di 2 grammi di cloruro di calcio, io allungai il liquido fino a 30 litri. Quindi vi aggiunsi alcuni cc. della soluzione invasa da batteri dell'esperimento precedente, e la lasciai alla temperatura ordinaria in un pallone pieno a  $\frac{3}{4}$ .

Dopo 30 ore il liquido era diventato opaco, e la superficie si coprì con una pellicola simile al micoderma acetici; composta di batteri. Dopo circa un mese e mezzo non si rinvenne più dell'acido tartarico in un campione del liquido. Sul fondo del pallone si trovava un fondaccio grigio consistente di batteri vivi e morti e delle loro sporule. il liquido torbido, non filtrabile e di un odore debolmente putrido fu decantato dal fondaccio ed evaporato a bagno maria fino a secchezza. Il residuo, proporzionatamente poco, fu risciolto in acqua calda, e vi si aggiunse una soluzione calda di barite caustica finchè la mescolanza mostrò una reazione alcalina permanente. Si continuò a riscaldare finchè l'odore di ammoniaca che si sviluppava in grande quantità, fu completamente svanito; quindi si aggiunse alla massa una quantità d'acido solforico diluito, equivalente alla barite adoperata. Si filtrò il liquido e si lavò il solfato di barite, il quale dopo l'asciugamento non riteneva che piccole tracce di sostanze organiche azotate.

Il filtrato aveva un odor forte di aceto ed una reazione molto acida; esso fu distillato ed il residuo che rimaneva nella storta dopo

essere stato concentrato a bagno maria fornì durante il raffreddamento bei cristalli aghiformi, i quali furono purificati mediante ricristallizzazione in alcool bollente ed in acqua aggiungendovi del carbone animale. I cristalli bianchi puri appartenevano al sistema monoclinometrico, riscaldati su lamina di platino essi si fondevano e si volatilizzavano in vapori bianchi di odore molto irritante la gola, senza lasciare alcun residuo. La loro solubilità in acqua non era molto grande, il sapore era acidulo, ed in tutte le loro reazioni essi si mostravano identici coll'acido succinico. Questo fatto fu confermato da una analisi elementare e da una combustione del sale di calce.

Il liquido bruno che aveva fornito i cristalli di acido succinico ne dava ancora una piccola quantità mescolata con sali minerali dopo una nuova concentrazione, e finalmente vi rimaneva un sirroppo denso bruno che venne asciugato nel vuoto sopra acido solforico; egli lasciò una massa bruna amorfa, la quale riscaldata con calce sodata, sviluppò molta ammoniacca, cioè mostrò di contenere sostanze azotate organiche, formatesi per il processo vitale dei batteri. Abbruciando questa massa azotata, si ottenne molta cenere, assai ricca di cloruro calcico.

Il liquido distillato fu neutralizzato con carbonato di soda, ed evaporato. Il residuo fu distillato con una quantità d'acido solforico corrispondente al carbonato di soda adoperato, ed allungato collo stesso peso d'acqua. Il distillato fu neutralizzato su bagno maria con ossido d'argento, e si ebbe un deposito considerevole di argento metallico, segno della presenza di acido formico. Questo fatto fu verificato riscaldando alcuni cent. cubi del liquido distillato mescolati ad acido solforico concentrato, e si ottenne uno sviluppo di ossido di carbonio. La soluzione di argento dopo essere filtrata e raffreddata, lasciò una grande quantità di cristalli della forma caratteristica dell'acetato d'argento. L'identità di questo sale fu verificata coll'analisi. Il liquido rimanente forniva dopo l'evaporazione ancora una piccola quantità di acetato d'argento senza alcuna traccia di propionato o di un sale con un acido più alto della serie.

La quantità dei prodotti ottenuta da 300 grammi d'acido tartarico era relativamente piccola, essendo il peso dell'acido succinico di soli 25 grammi e quello dei sali di soda con acidi volatili (acido acetico e formico) pure 25 grammi. Perciò io credei che l'eccesso libero dell'aria durante la fermentazione ne sia stata la causa, perchè sotto l'influenza dell'ossigeno dell'aria, e dei batteri sulla superficie del liquido, abbia forse avuto luogo una completa combu-

stione dell'acido tartarico, simile alla combustione dell'alcool del vino sotto l'influenza del *saccharomyces mycoderma* o fiore di vino. Un altro esperimento dimostrò errata questa opinione. Io disciolsi 300 grammi di acido tartarico in acqua, neutralizzai con ammoniaca, e versai la soluzione in un pallone della capacità di 30 litri, ove si allungò la soluzione fino a riempire completamente il pallone, dopo avervi aggiunti i sali minerali già detti, ed alcuni cent. cubi di soluzione invasa da batteri. Si chiuse il pallone con un turacciolo forato, nel quale si trovava un tubo di vetro curvato due volte a gomito, e la cui altra estremità sboccava in una vasca a mercurio. In pochi giorni il liquido si fece torbido e sviluppò piccole bollicine di gas: questo sviluppo assai debole durò circa 3 settimane. La temperatura era durante questo esperimento molto più alta che nel primo, inalzandosi in media fino a 25° C. Il gas raccolto sopra mercurio ed analizzato consisteva per la maggior parte di acido carbonico, la cui quantità relativa aumentava continuamente nelle porzioni raccolte successivamente ed analizzate. Quella parte del gas che non fu assorbita da potassa caustica, non conteneva nè ossigeno, nè un gas combustibile, e consisteva di azoto puro. Però la quantità di questo azoto ottenuta durante tutta la fermentazione era tanto piccola, ch'io posso dedurre con ragione ch'esso non sia un prodotto della fermentazione, ma provenga soltanto dall'aria disciolta nell'acqua adoperata, il cui ossigeno era stato consumato dai batteri.

Anche la quantità dell'acido carbonico, prodotto che misurava 5 litri, era molto piccola in confronto della quantità dell'acido tartarico. Dopo 7 settimane il processo fu interrotto, ed il liquido torbido che diede forte effervescenza con acido, contenendo molto carbonato ammonico, fu evaporato su bagno maria. Si trattò con baryte caustica, con acido solforico, ecc. tutto come nella esperienza antecedente. La quantità dei prodotti era quasi ancora più piccola della prima volta, e tra questi non c'era che appena un grammo d'acido succinico, mentre si ottenne un pò più di quella sostanza amorfa azotata, e relativamente più acido formico ed acido acetico.

Trasformando l'acido formico nel formiato di piombo, poco solubile, ne risultarono 12 grammi. Una terza esperienza fu fatta pure con esclusione dell'aria, ma ad una temperatura più bassa ed in soluzione molto più concentrata. In un pallone di 30 litri di capacità si disciolsero 1200 grammi d'acido tartarico, neutralizzati con ammoniaca, quindi si aggiunsero 20 grammi di fosfato di potassa, 5 grammi di solfato di magnesia, 5 gr. di cloruro di calcio



ed alcuni cent. cubi del liquido fermentante dell'esperimento precedente, quindi si riempì il pallone fino al collo, e si chiuse lasciandovi soltanto un piccolo buco per lo sviluppo del poco gas.

In una temperatura di  $15^{\circ}$  C. l'acido tartarico era decomposto completamente dopo 7 settimane. Il liquido dopo l'evaporazione, il trattamento con barite, ecc. diede dell'acido acetico ed una quantità abbondante di acido succinico, circa 140 grammi, mentre non risultò nessuna traccia di acido formico.

Queste grandi differenze nella quantità relativa dei prodotti ottenuti dall'acido tartarico non può essere attribuita all'azione di differenti fermenti, perchè sotto il microscopio non si poteva distinguere che una sola forma di bacterium, sempre della stessa lunghezza, e dotato dello stesso movimento caratteristico. Si adoperò però sempre il fermento dell'esperimento precedente per seminare nel liquido dell'esperimento successivo; con tutto ciò il secondo saggio dava il risultato più differente dagli altri due. Io ritengo piuttosto che la temperatura e la concentrazione abbiano una grande influenza sui prodotti; specialmente sulla quantità dell'acido succinico. Pare che quest'ultimo prodotto nasca in maggiore quantità a temperature meno alte ed in liquidi più concentrati. Io sto continuando queste esperienze, per vedere se oltre al carbonato d'ammonio si formi un'altro prodotto volatile, e se la fermentazione del tartrato ammonico in qualche modificazione fornisca forse un metodo vantaggioso per la preparazione dell'acido succinico.

Questo acido essendo il prodotto principale del malato di calce, non fu trovato finora nei processi di fermentazione studiati dei tartrati, sebbene l'acido tartarico stia come l'acido malico in intima relazione chimica coll'acido succinico. Perciò mi pareva essere di qualche interesse lo studio delle fermentazioni di altri tartrati con bacteri. È noto già da lungo tempo, che il tartrato bruto di calce fornisce il cosiddetto acido butiroacetico, mentre il cremore non fornisce che acido acetico. Pare dunque che la natura della base abbia una grande influenza sui prodotti della fermentazione.

Cento grammi di acido tartarico furono neutralizzati esattamente con ammoniaca, e precipitati con cloruro di calcio puro. Il tartrato di calce fu lavato con acqua e mescolato con due litri di acqua con aggiunta di 2 grammi di tartrato ammonico, di piccole quantità dei sali nutritivi e di alcuni cent. cubi di liquido con bacteri. Quindi si esposero la mescolanza durante due mesi alla temperatura di  $20^{\circ}$  a  $25^{\circ}$ . Ebbe luogo uno scarso sviluppo di gas acido carbonico ed il liquido acquistò un odore particolare non disagiata-

Si sottopose quindi il liquido, separato dal fondaccio bianco, alla distillazione, rettificando il distillato per due volte sopra carbonato secco di potassa, ma non si riuscì ad ottenere qualche prodotto volatile, sebbenchè i distillati mostrassero un odore abbastanza forte di concia fresca; anche i residui di carbonato di potassa non contenevano tracce di corpi organici.

Il residuo della prima distillazione fu evaporato alla secchezza, e distillato con acido cloridrico concentrato. Il distillato liberato con un pò di ossido d'argento dall'acido cloridrico, neutralizzato con carbonato di soda ed evaporato a completa secchezza, lasciò una quantità molto considerevole di sali di soda e di acidi volatili, circa 50 grammi, dunque la metà del peso dell'acido tartarico adoperato.

Un piccolo campione di questi sali, disciolto in acqua e riscaldato con soluzione d'argento diede un abbondante precipitato di argento metallico. Un altro campione riscaldato con acido solforico concentrato sviluppò dell'ossido di carbonio; c'era dunque acido formico tra gli acidi volatili formati nella fermentazione del tartrato di calce.

Per studiare meglio la natura degli acidi volatili, si trasformarono quest'ultimi nei loro eteri etilici distillando il residuo secco dei sali di soda con alcool ed acido solforico; quindi purificando gli eteri del distillato secondo le regole comuni. Gli eteri puri sottoposti alla distillazione cominciarono a bollire a  $60^{\circ}$ , e tra questa temperatura e quella di  $70^{\circ}$  passò circa un quinto.

Allora il punto d'ebollizione s'alzò lentamente, e giunto a  $80^{\circ}$ , non rimase nella storta che meno di un quarto. Sopra  $80^{\circ}$  il punto d'ebollizione s'alzò assai rapidamente fino a  $100^{\circ}$  ed a  $105^{\circ}$ ; ed a questa temperatura il residuo nella storta era assai piccolo. Quest'ultimo aveva l'odore di etere butirico, e diede alla saponificazione e decomposizione del sapone con acido solforico, estrazione con etere, ecc. acidi in parti solubili in acqua, in parti insolubili; oleosi, i quali a causa della loro scarsa quantità non si poterono più esaminare esattamente, pure si può dire con qualche certezza, che consistevano di acido butirico con acidi più alti della serie.

La prima porzione distillata tra  $60^{\circ}$  e  $70^{\circ}$  fornì alla rettificazione dell'etere formico. La porzione distillata tra  $70^{\circ}$  e  $80^{\circ}$  consisteva per la massima parte di etere acetico con un pò d'alcool. La terza porzione tra  $80^{\circ}$  e  $105^{\circ}$  conteneva oltre un pò d'alcool e di etere acetico anche dell'etere propionico, il che fu verificato decomponendo l'etere con potassa, e precipitando il sale di potassa con nitrato d'argento. Il precipitato ricristallizzato dopo la combu-

stione diede esattamente la quantità d'argento contenuta nel propionato d'argento.

Il fondaccio bianco formatosi durante la fermentazione del tartrato di calce conteneva molto carbonato di calce; esso fu disciolto con acido muriatico, e si riunì questa soluzione col residuo rimasto nella storta dopo la distillazione degli acidi volatili.

Dopo avere evaporata la soluzione su bagno maria, vi si mescolò una quantità d'acido solforico equivalente al peso del tartrato di calce adoperato; si riscaldò finchè tutto l'acido cloridrico fu volatilizzato, e si estrasse il residuo con alcool allungato. Il gesso rimanente, insolubile non conteneva più sostanze organiche, e la soluzione alcoolica lasciò dopo l'evaporazione un residuo siruposo bruno, nel quale si formarono alcuni cristalli d'acido tartarico rimasto indecomposto alla fermentazione, mescolato con cristalli di sali minerali. Il liquido bruno rimanente era ricco di sostanze azotate, ma la sua quantità era piccola. I prodotti della fermentazione del tartrato di calce sono dunque assai differenti in qualità e quantità da quelli del tartrato ammonico. Combinato con calce, l'acido tartarico si sdoppia nella fermentazione con batteri in acido acetico, il quale predomina assai, in acido carbonico, acido formico, acido propionico, un pò d'acido butirico e di acidi più alti nella stessa serie, mentre non vi si forma nessuna traccia d'acido succinico.

*Quest'ultimo invece è il prodotto più importante della fermentazione con batteri dell'acido tartarico combinato con ammonio, e questo è il primo caso, in cui siasi verificato per mezzo di una fermentazione la formazione dell'acido succinico dall'acido tartarico.*

Stazione Enologica d'Asti, gennaio 1881.

---

**Analisi di un minerale di rame nichelifero  
delle Alpi Apuane;**

**del Dr. ANGIOLO FUNARO.**

---

Il minerale di cui riferisco la analisi proviene dalla valle del Frigido nelle Alpi Apuane a un chilometro a monte di Massa, sulla strada che mena alle cave dei marmi e alla Fambura. Il prof. D'Acchiardi che mi ha gentilmente offerto questo soggetto di studio ha esplorato quella località ed ha studiato con ogni particolarità i minerali ivi esistenti.

Io riassumo qui i risultati dei suoi studii su questo minerale, che ho completati coll'analisi chimica.

Il minerale in quistione è associato alla *calcopirite* e alla *pirrotina*. È un minerale grigio scuro lucente, somigliante per l'aspetto alla *tetraedrite* o panabase e che per l'aspetto esterno, pei caratteri suoi e per la sua giacitura potrebbe credersi quel minerale che il Prof. Bechi analizzò altra volta e a cui dette il nome di *Coppite* (1). L'analisi fattane però non consente di ammettere che sia Coppite, e neppure l'*Aftonite* di Wermskog in Svezia cui somiglia grandemente; ma una specie affine a queste, che dalla località onde proviene potrebbe chiamarsi siccome l'ha denominato il Prof. D'Achiardi *Frigidite*.

Il minerale non si trova mai cristallizzato; nè con apparenza tale da poterne rilevare la sfaldatura. Si presenta in masse grossolane compatte con un principio di struttura lamellare. Ha un colore grigio scuro di acciaio simile a quella della frattura recente dei panabasi. La polvere è grigio-nera. Al microscopio si presenta in massarelle amorfe splendenti uniformi senza che vi si veda frammistata traccia di alcun altro minerale.

La durezza è di poco inferiore a 4.

Il peso specifico è 4,8.

Al cannello ferrominatorio fonde facilmente sviluppando vapori bianchi antimoniali. Col borace dà una perla rosso gialla a caldo, e giallo verdastra a freddo.

L'analisi qualitativa completa dimostra la presenza di solfo, antimonio, rame, ferro, nichelio, silice e tracce di zinco e di calcio.

Descrivo sommariamente il procedimento tenuto per la analisi quantitativa, perchè la simultanea presenza di notevoli quantità di antimonio, rame e nichelio costituisce un quesito di una certa difficoltà per la separazione esatta e completa, tale che mi sembra conveniente esporre le ragioni che mi hanno fatto preferire un metodo analitico ad un altro; tanto più che si tratta di un minerale nuovo e quindi non studiato da altri.

Il metodo generale che viene raccomandato dai trattati per i minerali di antimonio contenenti nichelio e per le varie specie di minerali di rame antimoniferi (2), quello cioè di valersi della solubilità dei solfuri di antimonio e nichelio nel solfidrato ammonico,

(1) V. Atti Accademia dei Georgofili. Nuova serie X, p. 1863.

(2) V. Rivot Docimasie, IV, 134 e Rose An. quant. 424.

per separare questi dagli altri metalli, non risponde allo scopo; e può facilmente indurre in errore perchè anche il rame, come è noto, si scioglie in parte nel solfuro ammonico. Ho tentato l'uso del solfuro di sodio a sostituire quello ammonico; ma neppure in questo caso sono riuscito ad una separazione completa; perchè quando si mantengono i solfuri metallici a contatto del solfuro di sodio lungo tempo, siccome è necessario fare per disciogliere tutto quanto l'antimonio, anche una parte del rame e qualche poro di nichelio si disciolgono nel solfuro: e d'altronde se il contatto non si prolunga non si arriva a disciogliere completamente l'antimonio.

Il metodo della volatilizzazione dei cloruri che avrei potuto mettere in pratica trattandosi di un solfuro di antimonio, l'ho evitato perchè suscettibile di molte cause di errore e di applicazione pratica non punto comoda.

Meglio procede, più spedito cioè e più esatto, il metodo di Rivot, Beudant e Daguin, generale per tutti i solfuri, colla potassa ad ebollizione ed il cloro gassoso; col quale metodo i solfuri si ossidano completamente e l'antimonio si ossida e si acidifica. Però in questo caso la presenza di molto antimonio fa sì che non tutto passa allo stato di antimoniato alcalino; ma una parte rimane insolubile insieme agli ossidi metallici; quindi anche questo metodo (che ho tentato) è stato messo da parte.

Il metodo tenuto è stato quello consigliato da Bunsen (1) per l'analisi del solfuro di antimonio puro; quello cioè di convertire tutto l'antimonio allo stato di antimoniato di ossido di antimonio  $Sb_2O_4$ . Il metodo si presta bene per la separazione dell'antimonio dalle altre basi anche in minerali molto complessi come quello da me analizzato; s'intende bene purchè non vi sia piombo che per l'ossidazione dei solfuri rimarrebbe misto all'antimonio allo stato di solfato; e purchè si tenga conto delle cause di errore e delle cautele che sono necessarie per la calcinazione dell'ossido di antimonio (2).

Il minerale finamente polverizzato è stato attaccato con acqua regia alquanto nitrica, finchè la massima parte dello zolfo si è ossidata. Si è evaporato quasi a secco; ed il residuo ripreso con acido nitrico concentrato si è scaldato e nuovamente tirato a secco e così per due volte di seguito. Così eliminato l'acido cloridrico per la massima parte, il residuo è stato trattato con acqua calda acidulata di

(1) V. Ann. der Chem. und. Pharm. 106, 3. e Zeitschrift für Anal. Chemie XVII, 185.

(2) V. Zeitschrift für Anal. Chem. XVII, 268.

acido nitrico : si disciolgono così tutte le basi , rimanendo indietro soltanto la silice e l'ossido di antimonio , che si raccolgono su di un filtro tarato che si asciuga e poi si calcina colle norme descritte nei trattati. La silice determinata a parte in 1 grammo di minerale viene detratta dal peso complessivo dell'antimonio e della silice. È necessaria la precauzione di tirare a secco due o tre volte in presenza di acido nitrico, per scacciare la totalità dell'acido cloridrico adoperato; giacchè solo in tal modo la totalità dell'antimonio rimane insolubile, e il liquido acido che contiene le altre basi filtra limpido e senza contenere altro che tracce di antimonio.

La quantità di ossido di antimonio trovata , detratta la silice, fu nel caso presente di gr.0,323 per 1 gr. di minerale che corrisponde a gr.0,25588 di antimonio e quindi a 25,588 %.

Le altre basi furono separate coi metodi ordinari; cioè: il rame fu separato coll'idrogeno solforato e il peso fu determinato allo stato di ossido. Il ferro precipitato con l'ammoniaca dopo essere stato raccolto sul filtro e lavato è stato ridiscioltto e nuovamente precipitato onde separarne il nichelio che altrimenti rimane incluso e trascinato insieme al voluminoso precipitato del ferro. Il nichelio è stato determinato allo stato di ossido avendo cura di eliminare colla ebollizione con eccesso di potassa la totalità dei sali ammoniacali.

Lo zolfo è stato determinato direttamente mediante la fusione di 1 gr. di minerale colle debite proporzioni di nitro, carbonato di sodio e cloruro di sodio puri, e conseguente determinazione dell'acido solforico.

La ricerca dell'argento per via liquida fu eseguita su gr. 25 di minerale , senza alcun risultato. Ho operato allora per via secca , fondendo gr.20 di minerale con borace, litargirio, nitro, e carbonato di soda; e il piombo ridotto che ho ottenuto l'ho sottoposto alla coppellazione. Per tal modo ho ottenuto un globuletto di argento metallico del peso di gr. 0,0068 corrispondente a gr. 0,034 %.

La composizione centesimale del minerale dedotta dall'analisi è la seguente :

Silice	.	.	.	.	.	.	2,200
Solfo	.	.	.	.	.	.	29,601
Antimonio	.	.	.	.	.	.	25,588
Rame	.	.	.	.	.	.	19,323
Nichelio	.	.	.	.	.	.	7,552
Ferro	.	.	.	.	.	.	12,670
Argento	.	.	.	.	.	.	0,034
Zinco	.	.	.	.	.	.	tracce
Materie indeterminate e perdite	.	.	.	.	.	.	3,031

---

100,000

Riducendo questo risultato a 100° astruendo dalla silice che proviene da matrice frammista, e dalle perdite dell'analisi derivate da tracce di zinco, di calcio, di magnesio e forse di altri materiali si deduce :

Solfo . . .	31,324
Antimonio . .	27,001
Rame . . .	20,391
Ferro . . .	13,369
Nichelio . . .	7,969
Argento . . .	0,036

---

100,000

I risultati ottenuti dal Prof. Bechi per la Coppite sono i seguenti:

Solfo . . .	27,01
Antimonio . .	29,61
Rame . . .	30,10
Ferro . . .	13,08

---

99,80

dai quali egli deduceva la formola  $\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_2\text{S}_7$ .

Il minerale da me analizzato si ravvicina singolarmente a quello del Bechi se non che nel mio vi ha un eccesso di zolfo sull'antimonio e il rame trovato è in minor quantità e in gran parte sostituito da nichelio. Il minerale dunque non può essere Coppite per quanto la descrizione dei caratteri e la comunanza di giacitura lo facciano sospettare, perchè nella Coppite non c'è nichelio come io stesso ho potuto verificare in un campione di quel minerale favoriti dal Prof. D'Achiardi.

Piuttosto si ravvicina ad un minerale Svedese all'Aftonite col quale si rassomiglia singolarmente e di cui si riferisco le analisi.

	Analisi di Svanberg	Analisi di Peltzer
Solfo . . .	30,45	29,78
Antimonio. .	25,10	25,67
Rame . . .	33,34	33,95
Argento . . .	3,13	3,31
Piombo . . .	0,04	—
Ferro . . .	1,33	0,68
Nichelio . . .	—	0,48
Cobalto . . .	1,50	0,12
Zinco . . .	6,49	6,00
	<hr/> 100,38	<hr/> 100,00

All'Aftonite il Rammelsberg assegna la forma seguente  $R_2Sb_6S_{17}$ .

Non si può però in nessun modo identificare la *Frigidite* con nessuna di queste specie, e neppure con nessuna delle tante varietà di panabasi della formola generale  $(R'_2 R'')Sb_4S_7$ , giacchè la formola cui si arriva coi risultati dell'analisi è diversa.

Il Prof. D'Achiardi fa le supposizioni e le discute, che il minerale possa essere derivato dalla associazione di più molecole di tipo panabasico e di calcopirite; oppure dall'associazione di più molecole di tipo panabasico con pirite o pirrotina: ma egli stesso non sa presciogliere nessuna di questa ipotesi non trovando nessuna di esse la sua conferma nell'esame accurato delle proprietà del minerale, nè nell'esame microscopico fattone.

Ecco pertanto i rapporti atomici dedotti dai risultati analitici:

$$\begin{array}{rcl} S = 0,976 & . & . & . & . & 4,34 \\ Sb = 0,225 & . & . & . & . & 1,00 \\ \left. \begin{array}{l} Cu = 0,321 \\ Fe = 0,238 \\ Ni = 0,135 \end{array} \right\} = 0,694 & . & 3,08 \end{array}$$

ossia approssimativamente:

$$S : Sb : R :: 17 : 4 : 12$$

da cui si deduce la formola:



in cui:

$$R = Cu' : Fe : Ni :: 3,4 : 4,2 : 2,4$$

### *Analisi di una pirrotina.*

Anche questo minerale esiste in quantità notevole nel filone a poca distanza da Massa ad accompagnare il minerale sopra studiato ed anche di questo debbo alla gentilezza del Prof. D'Achiardi il campione che ho sottoposto all'analisi.

Il minerale ha tutti i caratteri della pirrotina. È debolmente magnetico. Al microscopio mostra i segni della presenza di tracce di calcopirite e a ciò si debbono le tracce di rame trovato coll'a-



nalisi. Le proporzioni centesimali dei singoli componenti, quali sono date dall'analisi, sono le seguenti :

Solfo	.	.	37,59
Ferro	.	.	55,16
Nichelio	.	.	2,06
Rame	.	.	tracce
Silice	.	.	5,90
			<hr/>
			100,71

Calcolando sui dati dell' analisi la composizione del minerale senza matrice si ha:

Solfo	=	39,65 %
Ferro	=	58,18 "
Nichelio	=	2,17 "
		<hr/>
		100,00

La formola che se ne deduce è  $(\text{Fe Ni})_7\text{S}_8$ .

È questa la prima volta che è stata trovata la pirrotina nelle Alpi Apuane nei pressi di Massa, e conseguentemente è questa la prima analisi di quel minerale.

Pisa, Laboratorio di Chimica Agraria; marzo 1881.

---

#### **Intorno alla determinazione di densità di vapore;**

**di L. VALENTE,**

---

V. Meyer pubblicò nel 1878 (1) un elegante apparecchio per determinare la densità di vapore, il quale per i molti suoi pregi divenne ben presto di uso comune.

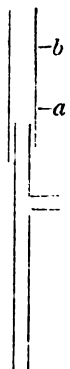
L'autore stesso in seguito fece rimarcare il lieve inconveniente che risiedeva nel metodo di chiusura del detto apparecchio, e dal

(1) Bericht. d. deut. Ch. Ges. XI, 1867.

Meyer perciò, e da altri sperimentatori, si cercò ripetutamente di eliminare la causa di errore che s'incontra nel dover levare e rimettere il tappo per l'introduzione della sostanza.

Propongo anch'io una piccola modificazione, la quale ha dato risultati soddisfacenti tanto a me, come a coloro che la misero in pratica in questo laboratorio, nonchè nella scuola pratica dell'Istituto Fisico della R. Università.

La modificazione consiste nel sopprimere il tubo allargato nella parte superiore dell'apparecchino Meyer adattando direttamente alla canna di vetro, un tubo di gomma lungo 10 cm. del diametro presso



a poco eguale a quello di vetro, avente le pareti dello spessore di due a tre millimetri. Nel punto *a* si pone una pinzetta a molla; sei centimetri al di sopra, nel punto *b*, una pinzetta a vite.

Quando l'apparecchio ha raggiunto il voluto grado di temperatura, si chiude in *a*, s'introduce nello spazio compreso fra *a* e *b* il tubicino con la sostanza e quindi si chiude anche in *b*. Per fare cadere al fondo il tubicino, non si ha ora che da premere la molla in *a*.

Con questo processo il volume dell'aria interna rimane invariato, soddisfacendo per tal guisa alla condizione

cercata.

Operando con sostanze le quali nell'aria, allo stato di vapore, si alterano; ho trovato utilissimo di riempire l'apparecchio con idrogeno, il quale, mi sembra, che abbia sull'azoto il vantaggio della facile preparazione, e della minima solubilità nell'acqua.

Nel caso che s'impieghi l'idrogeno, la modificazione da me descritta torna pure comodissima. L'apparecchio si riempie d'idrogeno nel mentre che si sta scaldando, facendo arrivare il gas al fondo per mezzo di un tubo di vetro.

Quando si ritiene che tutta l'aria sia scacciata, e che l'apparecchio abbia raggiunta la temperatura costante richiesta, sempre lasciando passare la corrente d'idrogeno, si leva il tubo adduttore, e si chiudono successivamente le pinzette, facendo in modo che anche il piccolo spazio tra *a* e *b* rimanga pieno d'idrogeno. S'intende che prima di chiudere la pinzetta superiore in *b* deve essere introdotto nel tubo di gomma la sostanza.

Roma, Istituto Chimico, 1881.

## **Decomposizione dell'acido iodidrico per l'azione del cloro;**

**di L. VALENTE.**

*(Esperienza di scuola)*

Nei rendiconti della Società Chimica di Berlino, Vol. X p. 434, A. C. Christomanos, in un lavoro sopra il tricloruro d'iodio, preparato per l'azione diretta del cloro sull'acido iodidrico, fa notare che in talune circostanze, al momento che i due gas s'incontrano, si produce una viva reazione accompagnata da un bellissimo fenomeno di combustione.

Il Christomanos dopo di avere riempito un recipiente con acido iodidrico, vi fa arrivare dentro, mediante un tubo di sviluppo, una corrente di cloro, o viceversa.

Affinchè si produca l'accensione è utile usare talune precauzioni come sarebbe di fare in modo che lo sviluppo del gas sia piuttosto forte, e nel caso che si faccia arrivare l'acido iodidrico nel cloro, scaldare il gas ovvero il tubo adduttore.

Io ho trovato che come esperienza di scuola è assai più dimostrativo, comodo e sicuro il raccogliere i gas separatamente in due cilindri aventi: orlo smerigliato, diametro eguale e la capacità, l'uno di circa 500 cc. e l'altro di 250 cc.

Il modo di operare è il seguente:

Si riempiono i due cilindri per spostamento e si chiudono con lastrine di vetro smerigliate. Ciò fatto, il cilindro contenente acido iodidrico si sovrappone, capovolto, esattamente sull'altro, si levano quindi con lestezza le lastrine e si fanno cambiare i due vasi. Tosto si manifesterà una magnifica fiamma rossa, e dell'iodio si depositerà lungo le pareti.

L'effetto luminoso avviene tanto se per un volume di acido iodidrico se ne impiega mezzo di cloro; come anche se per un volume di acido iodidrico si pongono in azione due volumi di cloro.

Nel primo caso si avrà deposito di iodio permanente; nell'altro caso invece, subito dopo l'apparizione della fiamma, si vedrà l'iodio separato, ma contemporaneamente si potrà osservare nella parte inferiore del cilindro che sta di sotto (il quale è doppio dell'altro) ancora del cloro. Dopo un pò di tempo però esso cloro reagendo sul-

l'iodio depositato, darà luogo alla formazione di tricloruro di iodio, il quale si paleserà sulle pareti tappezzandole di un giallo dorato.

Colla pubblicazione della presente nota non ho avuta altra intenzione che di richiamare in luce un elegante esperimento non ancora entrato fra le dimostrazioni generali di corso, e di suggerire nel tempo stesso un metodo il quale, permettendo di seguire distintamente le fasi della reazione, è di eseguitamento facile e di riuscita sempre sicura.

Roma, Istituto Chimico, 1881.

---

### **Sull'idrocarburo estratto dalla canapa:**

**di L. VALENTE.**

---

In questa Gazzetta Chimica, Vol. X pagina 479, diedi notizia e descrissi vari caratteri di un idrocarburo ricavato dalle foglie della canapa comune (*cannabis sativa*) mediante distillazione nel vapor d'acqua.

L'analisi elementare avendomi condotto alla composizione centesimale del rapporto  $nC_5H_8$ , basato sulla legge del Gladstone sulle essenze, dal suo punto di ebollizione ne desunsi che dovesse avere per formola  $C_{15}H_{21}$ , quantunque non mi fosse stato possibile allora di determinarne la densità di vapore.

Ora finalmente, operando su nuova quantità di essenza, mi fu dato di effettuarla, e sono riuscito ad ottenere risultati sperimentali che confermano la detta formola, da me proposta, sostituendo l'idrogeno all'aria nell'apparechio del Meyer, alquanto modificato come è descritto a pagina 194 di questo giornale.

I risultati ottenuti con questo metodo sono i seguenti:

I. Sostanza impiegata gr.0,1038.

Volume del gas cc. 11; temperatura 10°.

Pressione barometrica mm. 759,8; temperatura 14°,8.

II. Sostanza impiegata gr.0,0947.

Volume del gas cc. 10,5; temperatura 11°,5.

Pressione barometrica mm. 760; temperatura 11°,6.

Il che corrisponde alla densità :

	trovato	calcolato per
	I	II
	7,4	7,3
		$C_{15}M_{21}$
		7,4

L'essenza di canapa devia il piano della luce polarizzata a sinistra.

L'angolo di deviazione per un raggio giallo di una fiamma di sodio per una soluzione che conteneva gr.2,4285 di essenza, sciolta nel cloroformio e portata con questo a 15 cc. (temperatura 25°,5) era per un tubo lungo mm. 100 eguale a 1,75 (media di 20 osservazioni); per cui il potere rotatorio specifico dell'essenza di canapa, calcolata per questa concentrazione è :

$$[\alpha] = - 10,81.$$

Sopra la piccola quantità di materia di cui potevo ancora disporre vi feci agire l'acido cloridrico gassoso nell'intento di ottenere il cloridrato, e ho potuto così vedere che si produce una sostanza cristallizzata, che, per essere troppo poca, non potei purificare.

Per l'estrazione della mia essenza mi sono procurato della canapa cresciuta in regioni italiane molto differenti, ed in tutti i casi ricavai il medesimo idrocarburo. Anche dalle foglie e giovani rami di piante maschili della canapa gigantea delle Indie, provenienti da semi forniti al R. Giardino botanico di Roma dal Ministero di Agricoltura, ebbi gli stessi risultati.

L'essenza ricavata da questa ultima quantità di canapa, dopo la purificazione, distillata nel vuoto di una pompa a mercurio, passò inalterata tra 120° e 121°, alla pressione di 9 mm.

Un'analisi elementare mi fornì i seguenti numeri :

gr.0,2339 di sostanza diedero gr.0,7530 di anidride carbonica e gr.0,2541 di acqua.

Il che corrisponde in cento

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{21}$
C	88,03	88,24
H	12,07	11,76
		<hr/>
		100,00

Il numero degli idrocarburi della composizione  $C_{16}H_{24}$ , essendo molto ristretto, e le ricerche sopra di queste sostanze pochissimo progredite, mi sembra che un lavoro intorno a questa essenza possa offrire qualche interesse, per cui mi riservo di continuarne lo studio chimico tosto che sarò in possesso di sufficiente quantità di materiale.

Roma, Istituto Chimico, 1881.

### Sui solfacidi del cimene;

di P. SPICA.

Nell'anno scorso (1) all'occasione di una pubblicazione di Claus (2) sui cimeni, io fui costretto a pubblicare una nota preliminare *sui solfacidi del cimene*, nella quale dicevo di essere pervenuto a preparare, oltre del solfosale di bario normale (contenente 3 mol. d'acqua), anco un secondo solfosale di bario per il quale io scrissi la formola  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 4$  (o  $4\frac{1}{2}$ )  $H_2O$ . Io avea scritta tale formola fondandomi sulle analisi che fino allora avea fatto e che ora riporto:

I. gr.2,4003 di sale, per disseccamento a  $120-130^\circ$  perdettero gr.0,297 di acqua, cioè il 12,37 %;

II. gr.1,507 di sale, per disseccamento come sopra (3), perdettero gr.0,179 di acqua, cioè 11,87 %.

III. gr.0,2625 di sale disseccato come sopra fornirono gr.0,1100 di solfato baritico, cioè 24,63 di bario per 100.

Un sale della formola  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$ , avrebbe richiesto il 24,33 % di bario, ed il medesimo sale idrato per 4 o per  $4\frac{1}{2}$   $H_2O$  avrebbe perduto secondo i due casi pel disseccamento 11,83 o 12,5 % di acqua.

(1) Atti del R. Ist. Veneto Vol. VI, serie V. 1880; Gazz. Chim. t. X p. 254.

(2) Berl. Ber. 1880, t. XIII, p. 901.

(3) In seguito conobbi che questo sale scaldato oltre a  $140^\circ$  continuò a perdere di peso, e che il sale da me esaminato in principio come secco, quando non perdette più di peso fino a  $170^\circ$ , diede all'analisi i dati seguenti: gr.0,4776 di sale secco fornirono gr. 0,2168 di solfato baritico, cioè il 26,68 % di bario.

Da quel solfosale io dissi di aver ottenuto *un miscuglio* della solfoamide ordinaria (fus. a  $114^{\circ}$ ) con due altri corpi (di cui uno in piccolissima quantità) contenenti ambidue solfo ed azoto e fusibili l'uno verso  $80^{\circ}$  e l'altro verso  $146^{\circ}$ . Tutto questo lasciava dedurre che il solfosale in questione non dovea essere un composto unico ma un miscuglio, e se io per esso scrissi in quella mia nota la formola  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2 Ba + 4(0.4^{1/2}) H_2O$  fu solo per esprimere la formola a cui i risultati delle analisi fino allora fatte avrebbero condotto, chè del resto la sua apparenza non era tale da invogliare a dedurre, da tre sole determinazioni, in modo certo la sua composizione, ed i risultati ottenuti nella trasformazione in ammido non facevano che confermare questo fatto.

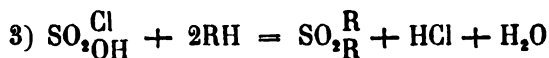
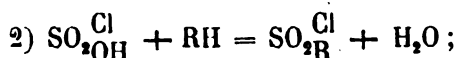
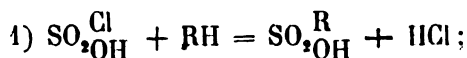
Lavorando ulteriormente sopra le ammidi io era arrivato, non senza difficoltà, alla loro separazione ed avevo isolato: un prodotto in piccolissima quantità fus. a  $146^{\circ}$ , uno in maggiore quantità fus. a  $114^{\circ}$  (solfammide normale), uno in quantità relativamente discreta fusibile ad  $89-90^{\circ}$  ed uno in piccola quantità fusibile a  $72-74^{\circ}$ . Però, come accennai nell'ultima mia nota, io avevo impiegato 20 grammi di cimene bollente a  $175-178^{\circ}$  e mettendo in relazione il cimene impiegato e le ammidi ottenute (gr. 2,5 circa in totale, di cui la maggior parte fusibile attorno  $114^{\circ}$ ) dal preteso secondo solfosale, vidi che le quantità di queste ultime erano ben piccole e tali da non poter concludere alcun che di certo dal loro studio anco lavorando con molta fortuna. Per tale ragione mi trovai sul punto di smettere ogni operazione su quell'argomento o di provare qualche altra via per la preparazione del secondo solfosale. Mi appigliai a quest'ultimo partito e ricorsi all'azione dell'acido clorosolforico sul cimene.

L'azione dell'acido clorosolforico sugli idrocarburi aromatici e sui loro congeneri venne studiata da K. Knapp, da Armstrong, da Pike, da M. Orłowsky ed ultimamente da Beckurts ed Otto. Il Knapp (1) per l'azione dell'acido clorosolforico sulla benzina ottenne solfobenzide, cloruro dell'acido benzolsolforico e piccole quantità di acido benzolsolforico. Armstrong (2) studiando l'azione dell'acido clorosolforico sulla bromobenzina, sulla nitrobenzina, sulla naftalina, ecc. venne alla conclusione che la reazione normale della cloridrina solforica consiste nella formazione di solfoacidi, e che gli altri prodotti menzionati dal Knapp (solfoni e cloruri solfonici) o non si formano

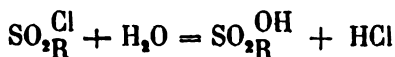
(1) Zeit. für Chemie, 1869 p. 41.

(2) Berl. Ber. t. IV p. 356.

o solo si generano in piccole quantità. Le ricerche di Pike (1) non vennero completate, e quelle di M. Orłowsky (2) si riducono alla formazione di eteri solforici per l'azione della cloridrina sugli alcali e sul fenolo. Beckurts ed Otto (3) invece studiando l'azione della cloridrina sul toluene, sullo xilene, sulla monoclorobenzina, ecc. dedussero che in quell'azione avvengono le reazioni espresse dalle seguenti equazioni:



e tra esse in alcuni casi la 1) e la 2) avvengono contemporaneamente come reazioni principali, mentre la 3) avviene come reazione secondaria. ed in altri casi la 1) solo avviene come principale mentre le altre avvengono come secondarie. Io ho trovato nel mio caso che nell'azione della cloridrina solforica sul cimene si forma il solfoacido normale come prodotto primario, e come prodotti secondarii si ottengono un monosolfacido isomero al precedente e forse dei disolfacidi, i quali ultimi sarebbero solo in piccolissima quantità. Non potei riconoscere tra i prodotti la presenza di un solfone. E quanto alla formazione di un cloruro del solfoacido non potei constatarla, forse perchè collo svolgimento di calore che si ebbe aggiungendo acqua al prodotto della reazione, avvenne la reazione, espressa dalla equazione:



ed il cloruro che prima potè essersi formato si trasformò nell'acido corrispondente.

(1) Berl. Ber. 1874 t. VII, p. 1024.

(2) Ivi » 1875 t. VIII, p. 332.

(3) Ivi » 1878 t. XI, p. 2061.



*Azione della cloridrina solforica sul cimene.*

Accolto gentilmente nel laboratorio del Prof. Paterhò durante le ultime vacanze autunnali, ebbi là l'occasione di preparare dalla canfora chilog. 3,300 di cimene puro, del quale il Prof. Paterhò colla solita sua cortesia lasciò a mia disposizione circa gr.300. Questo cimene, sebbene sufficientemente puro, fu lasciato ancora per cinque giorni a ricadere sul sodio metallico e quando fu ridistillato bolliva a 178-179°.

Sopra 270 grammi di tale cimene, dentro un pallone unito con apparecchio a riflusso, feci gocciolare un egual peso (poco più che la quantità equimolecolare) di cloridrina solforica. La reazione era energica e si svolgeva abbondantemente dell'acido cloridrico, sicchè credetti opportuno raffreddare esternamente il pallone con acqua. Quando fu impiegata tutta la cloridrina, scaldai per circa mezz'ora a b. m., lasciai riposare per una notte, diluii con molta acqua agitando continuamente ed ottenni così una soluzione completa. (In una operazione di prova colla diluizione si era separato dell'olio che riconobbi per cimene inalterato).

Il liquido acidissimo venne neutralizzato con carbonato baritico purissimo e dopo filtrazione venne svaporato, onde far cristallizzare frazionatamente il sale di bario. La 1<sup>a</sup> porzione di sale che ottenni era in croste bianche, la 2<sup>a</sup> porzione che occupava tutto il seno del liquido era in scagliette, la 3<sup>a</sup> era costituita dal residuo delle acque madri della 2<sup>a</sup>, svaporate a b. m. e sembrava un misto di polvere cristallina bianca con qualche cosa di giallo e saponoso. Ciascuna di queste porzioni venne sottoposta ad accurato frazionamento dall'acqua e si ebbero così 14 porzioni, la solubilità delle quali, secondo il metodo tenuto nel frazionamento, avrebbe dovuto essere sempre più crescente. Queste quattordici porzioni furono lasciate per parecchi giorni all'aria, e di ciascuna delle prime undici, che si disseccarono facilmente all'aria (le ultime tre porzioni erano restate semisaponose), furono fatte determinazioni di acqua, di qualcuna poi fu fatta qualche determinazione di bario. Dalle determinazioni fatte conobbi che se si fosse trattato solamente di monosolfosali di bario avrei dovuto ritenere la maggior parte di quelle porzioni come costituite dal solfosale di bario normale misto a qualche altra sostanza contenente meno acqua per le prime porzioni, e contenente più acqua per le ultime. In fatti volendo riscontrare solo qualcuna delle mie prime determinazioni trovo che l'acqua contenuta era nella

1<sup>a</sup> porz. 1,5 %, nella 2<sup>a</sup> 3,09 %, nella 3<sup>a</sup> 4,55 %, nella 4<sup>a</sup> 5,17 %, nella 5<sup>a</sup> 7,07 %, nella 6<sup>a</sup> 7,55 a 7,74 %, nella 7<sup>a</sup> 8,14 %, nella 8<sup>a</sup> 8,62 %, nella 9<sup>a</sup> 8,74 %, nella 10<sup>a</sup> 9,16 %, nella 11<sup>a</sup> 9,45 %.

Siccome un secondo frazionamento dell'acqua non mi condusse a risultati migliori, decisi di far la separazione dei sali con qualche altro solvente, e scelsi come più conveniente l'alcole di 98 per 100, nel quale le prime porzioni (dal frazionamento dell'acqua) si scioglievano meno che le successive.

Tutte le porzioni avute nei frazionamenti precedenti vennero scaldate successivamente con alcole di 98 per 100 fino all'ebollizione e le soluzioni vennero sempre filtrate a traverso lo stesso filtro in modo da raccogliere su di esso tutto quanto (A) era insolubile nell'alcole bollente. Le soluzioni alcoliche filtrate, secondo la quantità di sale su cui facevasi agire l'alcole, venivano svaporate fino a cristallizzazione ottenendo così di ogni porzione dall'acqua una porzione dall'alcole, ovvero venivano frazionate anch'esse in due o tre porzioni.

Dall'esame delle diverse porzioni conobbi: 1° che col mezzo dell'alcole concentrato si separava quasi completamente la sostanza contenente meno acqua del sale ordinario essendo essa pochissimo solubile anco nell'alcole bollente; 2° che nel frazionamento delle ultime porzioni passava in soluzione alcolica la sostanza contenente più acqua del sale normale; 3° che anco dall'alcole a 98° e bollente, il cimensolfato baritico normale si deposita in cristalli contenenti 3 molecole d'acqua di cristallizzazione.

Saggiando tutte le frazioni per esaminare se in esse fosse contenuto del cloro, trovai che solamente il residuo (A) e le ultime porzioni del frazionamento alcolico provenienti rispettivamente dalle ultime porzioni (più solubili) del frazionamento acquoso, contenevano del cloro direttamente precipitabile col nitrato d'argento, mentre le altre porzioni solubili in alcole non contenevano affatto cloro. Dedussi da ciò che forse si dovesse trattare della presenza di un cloruro, e probabilmente di cloruro baritico proveniente dall'azione del carbonato baritico sul prodotto grezzo dell'azione della cloridrina solforica sul cimene, prodotto il quale doveva contenere ancora dell'acido cloridrico. E guidato da tale deduzione svaporai a secco a b. m. le ultime porzioni alcoliche in cui avevo constatato la presenza del cloro, ripresi il residuo con alcole *assoluto* e freddo, e giunsi a separare una certa quantità di sostanza insolubile nell'alcole che riconobbi come costituita in gran parte da cloruro di bario. Ciò che si era sciolto nell'alcole dopo un altro trattamento analogo

non conteneva più cloro. Quanto ad eliminare il cloruro baritico che doveva trovarsi nella porzione (A), ricorsi di nuovo al frazionamento di essa con acqua, e dopo tre frazionamenti accurati, riuscii ad avere tre porzioni  $A_I$ ,  $A_{II}$ ,  $A_{III}$ , le quali non contenevano più cloro. Il cloro come potei constatare restò nelle ultime acque madri sotto forma di cloruro baritico.

Per ridurre tutti i prodotti nelle stesse condizioni riunii in una porzione (B) tutte quelle tra le porzioni provenienti dal frazionamento alcolico che avevano la stessa apparenza ed avevano dato la stessa quantità d'acqua di cristallizzazione pel disseccamento; riunii in una porzione (C) tutte le porzioni ultime del frazionamento alcolico, le quali nell'analisi avevano mostrato di contenere più acqua del solfosale baritico normale, e frazionai per l'ultima volta tanto (B) quanto (C). Ebbi così alla fine di tutti i frazionamenti le seguenti porzioni.

Da (A):  $A_I$ ,  $A_{II}$ ,  $A_{III}$ , che erano quasi insolubili nell'alcole.

Da (B):  $B_I$ ,  $B_{II}$ ,  $B_{III}$ ,  $B_{IV}$  che si scioglievano discretamente nell'alcole freddo e considerevolmente nell'alcole caldo.

Da (C):  $C_I$ ,  $C_{II}$ , che si scioglievano molto nell'alcole e nell'acqua, e che tanto dalla soluzione alcolica, come dall'acquosa si ottenevano d'aspetto saponoso. Tali porzioni divennero friabili solo dopo due mesi da che furono preparate.

Ecco ora i risultati dell'esame di tutte queste porzioni.

#### PORZIONI (A)

*(Secondo cimensolfato baritico, nuovo acido cimensolforico e derivati).*

I.  $A_I$ , gr.0,520 di sale per disseccamento a  $130^\circ$ , perdettero gr.0,0165 d'acqua.

II.  $A_{II}$ , gr.0,8775 di sale per disseccamento a  $130^\circ$ , perdettero gr.0,0275 d'acqua.

III.  $A_{III}$ , gr.0,9870 di sale per disseccamento a  $130^\circ$ - $135^\circ$ , perdettero gr.0,0273 d'acqua.

IV.  $A_{II}$ , gr.0,2364 di sale idrato fornirono per calcinazione gr.0,0934 di  $BaSO_4$ .

V.  $A_I$ , gr.0,3844 di sale idrato fornirono per precipitazione (1) gr.0,153 di  $BaSO_4$ .

(1) Preferii di determinare per precipitazione con  $H_2SO_4$  il bario qui

VI.  $A_{III}$ , gr.0,2888 di sale idrato fornirono per precipitazione gr.0,115 di  $BaSO_4$ .

VII.  $A_{II}$ , gr.0,7590 di sale secco (dell' $A_{II}$  disseccato a  $130^\circ$ ) fornirono gr.0,3135 di  $BaSO_4$ .

VIII.  $A_{II}$ , gr.0,3112 di sale idrato bruciati con cromato di piombo fornirono gr.0,4731 di anidride carbonica e gr.0,1408 di acqua.

IX.  $A_{II}$ , gr.0,8165 di sale baritico (dal sale di piombo) perdettero gr.0,0251 d'acqua.

Cioè in 100 parti.

	Acqua di cristalliz.	Bario	Carbonio	Idrogeno
I	3,17	—	—	—
II	3,13	—	—	—
III	2,76	—	—	—
IV	—	23,22	—	—
V	—	23,40	—	—
VI	—	23,40	—	—
VII	—	24,28	—	—
		sale secco (1)		
VIII	—	—	41,46	4,92
			sale idrato	
IX	3,07 (2)	—	—	—

Queste analisi, non che l'identico aspetto delle porzioni  $A_I$ ,  $A_{II}$ ,  $A_{III}$ , mi fecero concludere che esse erano costituite da unica sostanza.

Volendo cercare di mettere in relazione con qualche formola questi dati, si trova che essi conducono alla formola di un cimen-

ed il piombo nell'analisi del sale piombico, allo scopo di ricavare ogni volta l'acido della porzione di sale sottoposta all'analisi.

(1) Debbo notare che sotto VII io ho messo i risultati di una delle determinazioni in cui nel sale disseccato trovai una quantità di bario corrispondente alla teoria. D'ordinario però il sale scaldato per più ore al di là di  $130^\circ$  in una corrente di aria secca aumenta di peso, la perdita diminuisce da circa 3 fino a circa 1,5 % e le determinazioni di bario fatte sul sale che ha subito così un aumento di peso danno numeri un poco più bassi. Lo stesso fenomeno accade se si lascia il sale secco all'aria.

(2) La determinazione d'acqua indicata sotto IX fu fatta sopra una porzione di sale di bario che proveniva dalla ritrasformazione in sale di bario dopo di avere preparato il sale di piombo.

solfato baritico contenente una molecola d'acqua. Infatti  $(C_{40}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$  darebbe teoricamente per il disseccamento 3,09 % d'acqua di cristallizzazione ed alla combustione fornirebbe :

Ba	23,58 %
C	41,30 %
H	4,81 %

Il sale anidro poi darebbe il 24,33 % di bario.

Un sale di bario contenente  $\frac{1}{2}$  o  $1\frac{1}{2}$  mol. d'acqua darebbe :

	per $\frac{1}{2} H_2O$	per $1\frac{1}{2} H_2O$
Acqua di cristalliz.	1,57 %	4,57 %
Carbonio	41,95 %	40,67 %
Idrogeno	4,72 %	4,91 %
Bario	23,95 %	23,22 %

Da quanto precede si deduce che il sale quasi insolubile nell'alcole formatosi nell'azione della cloridrina solforica sul cimine è un sale della formola  $(C_{40}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$ . Il rapporto in cui esso si ottiene dal prodotto grezzo della reazione, rispetto al cimine impiegato è di circa il 10 % giacchè da 270 di cimine io ottenni circa 25 gr. di sale di bario. Esso si isola dal resto dei sali che si generano contemporaneamente per mezzo dell'alcole, e si purifica da qualche poco di cloruro di bario per un paio di cristallizzazioni dall'acqua. Si presenta in piccole squamette bianche che al microscopio si mostrano formate da tavolette appuntate riunite a struttura raggiata, ed è secondo me, quel sale istesso che il prof. Paternò osservò nello studio dei cimeni (1). Le determinazioni di solubilità di questo sale diedero i seguenti risultati (2):

I. gr.100 d'acqua sciolgono a  $12^{\circ}$ ,5 gr.0,408 di sale secco.

II. gr.100 d'acqua sciolgono a  $14^{\circ}$  gr.0,445 di sale secco.

III. gr.100 d'acqua sciolgono a  $16^{\circ}$  gr.0,467 di sale secco.

Però sembra che il sale sia capace di dare delle soluzioni soprassature, poichè in una doppia determinazione sulla stessa soluzione a  $12^{\circ}$  (avendo impiegato gr.54,626 e gr.46,560 di soluz.) trovai che 100 grammi d'acqua tenevano disciolti gr.0,838-0,835 di sale secco. Come si

(1) Gazz. chim. t. IV, p. 415.

(2) Di queste determinazioni la I e la III vennero fatte per precipitazione del  $BaSO_4$ , e la seconda per evaporazione della soluzione e disseccamento del residuo a  $130^{\circ}$ .

vede però la solubilità è sempre molto minore rispetto a quella che il prof. Paternò avea indicato pel suo sale (solubile in 65 a 70 p. d'acqua a 24°). Forse anche allora si trattava di una soluzione so-  
prasatura.

Questo sale di bario venne trasformato *in sale di piombo* precipitando prima il bario con acido solforico diluito e neutralizzando poi la soluzione dell'acido con carbonato di piombo purissimo. Il sale di piombo si presenta anch'esso in piccole scagliette bianche ed opache, che si formano sempre come incrostazioni sulle soluzioni siano esse concentrate o diluite. La sua composizione corrisponde alla formola  $(C_{10}H_{15}SO_3)_2Pb + 3H_2O$  come quella del solfosale di piombo normale finora noto, però se ne distingue per il fatto che il nuovo solfosale non cede la sua acqua molto facilmente. Solo  $1\frac{1}{2}$  a 2 molecole d'acqua vengono eliminate per un riscaldamento a 130°-140°, e poi si può riscaldare fino a 190°, temperatura alla quale il sale comincia ad ingiallire un poco, senza ch'esso perda il resto d'acqua. Il sale finora noto invece perde le sue tre molecole d'acqua attorno a 120°, e secondo Beilstein e Kupffer (1) e Sieveking (2) è facilmente decomponibile (io ho scaldato però quest'ultimo sale fino a 160° senza che esso si sia decomposto). Le analisi fatte sul nuovo solfosale di piombo diedero i seguenti risultati:

I. gr.1,144 di sale, per disseccamento fino a 160°, perdettero gr.0,0445 d'acqua;

II. gr.1,4442 di sale, per disseccamento fino a 180°-185° perdettero gr.0,0542 d'acqua;

III. gr.0,8344 di sale disseccato a 140° fornirono per precipitazione gr.0,384 di  $PbSO_4$ ;

IV. gr.0,332 di sale idrato fornirono per precipitazione gr.0,1435 di  $PbSO_4$ .

Cioè in 100 parti:

	I	II	III	IV
Acqua perduta	3,88	3,75	—	—
Piombo trovato	—	—	31,43 (3)	29,92
			(sale secco)	(sale idrato)

(1) Annalen der chem. und Pharm. t. 170, p. 282.

(2) Annalen der chem. und Pharm. t. 106.

(3) Talora nel sale secco che aveva perduto  $1\frac{1}{2}$   $H_2O$  accade di trovare il piombo come corrispondente ad un sale contenente ancora una sola mol. d'acqua cosichè si potrebbe sospettare di trattarsi di un sale con  $2\frac{1}{2}$   $H_2O$ , ma le analisi II e III e la IV che qui riporto dalle parecchie da me fatte con eguali risultati, tendono a fare ammettere che il sale contenga  $3H_2O$ .

La teoria per il sale  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2 Pb + 3H_2O$  richiederebbe 7,86 % d'acqua e 30,41 % di piombo. Per un sale della formula menzionata che perdesse sale  $1\frac{1}{2} H_2O$  si richiederebbe una perdita di 3,93 % (analisi I e II) e nel sale restante  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2 Pb + 1\frac{1}{2} H_2O$  si dovrebbe trovare il 31,36 % di piombo.

La solubilità di questo sale di piombo è molto vicina a quella del solfosale di piombo normale finora conosciuto.

Infatti :

I. gr.100 d'acqua a 11° sciolsero 1,51 di sale secco.

II. gr.100 d'acqua a 12° sciolsero 1,50 di sale secco.

III. gr.100 d'acqua a 16° sciolsero 1,76 di sale secco.

Il prof. Paternò pel solfosale di piombo finora conosciuto avea trovato che 100 parti d'acqua a 13° sciolgono 1,43 di sale; e per lo stesso sale Beilstein e Kupffer avevano trovato a 16° che 100 parti d'acqua sciolgono 1,34-1,04 di sale.

Per questa solubilità dei due sali di piombo isomeri, e per la stessa quantità d'acqua ch'essi contengono, sebbene i due sali si comportino diversamente a caldo, m'era venuto il sospetto che avrebbe potuto non trattarsi di una isomeria chimica e volli ritrasformare un poco di sale piombico in sale baritico. Il sale baritico che riottenni fu trovato identico a quello da cui il sale piombico proveniva e la determinazione d'acqua data sopra per il sale baritico all'analisi IX, come fu osservato, fu fatta sul sale baritico così rigenerato, di modo chè, secondo me, non v'ha più dubbio che qui si tratti di due sali perfettamente diversi e ben definiti. Del resto ciò è confermato dai fatti seguenti.

Il nuovo sale piombico venne sciolto in acqua e venne precipitato il piombo mediante gas solfidrico. La soluzione esente di piombo venne svaporato a b. m. per isolare il *nuovo acido cimen-solforico*, ed in parte venne trasformata in sale sodico per neutralizzazione con carbonato sodico purissimo.

Il *sale sodico*, corrispondente ai due sali (baritico e piombico) sopradescritti, si presenta in belle e larghe scaglie, splendenti e trasparenti. I suoi cristalli esaminati con una lente d'ingrandimento si mostrano con facce romboidali modificate più o meno negli angoli acuti in modo da apparire talora come facce esagonali.

Disseccato questo sale perde dell'acqua. Non ne fu determinato il sodio, ma la quantità d'acqua che perde per riscaldamento fuo a 190° (temperatura alla quale comincia appena a decomorsi) in una corrente d'aria secca fu determinata, ed i risultati avuti sono i seguenti :

gr.1,615 di sale, per disseccamento a 170°-180°, perdeltero gr.0,1125 di acqua cioè il 6,96 %.

Volendo calcolare per un cimensolfato sodico contenente una molecola d'acqua la perdita avrebbe dovuto essere 7,08 %.

Il sale sodico isomero che fu finora il solo conosciuto contiene invece tre molecole d'acqua che perde facilmente (a 100° Jacobsen, a 140° Paternò).

Il *nuovo acido cimensolforico*, come fu detto, si prepara dal sale piombico. Svaporando la soluzione acquosa a b. m. e poi lasciando il residuo liquido densissimo in un disseccatore a cloruro di calcio, dopo un giorno lo si ottiene cristallizzato in lunghi prismi incolori, aggruppati a ventaglio e deliquescenti. Il punto di fusione di questo acido è stato trovato ad 86°-87° (Per il punto di fusione del suo isomero V. sotto B).

Conservati dei piccoli campioni dell'acido nuovo e dei sali corrispondenti, ridussi tutto il resto in sale sodico, dissecai questo alla stufa e lo trattai con un peso eguale di percloruro di fosforo in apparecchio a ricadere. Avvenuta la reazione, si trattò il prodotto con acqua e si ebbe così un olio pesante, quasi incolore, di odore etereo che rappresentava il *cloruro del nuovo acido cimensolforico*.

Quest'olio non si rapprese dopo un giorno di riposo, ma è probabile che possa solidificarsi. Trattato con 3 o 4 volumi di ammoniaca alcolica reagì a freddo, tuttavia venne scaldato a b. m. per 2 o 3 ore in pallone di vetro chiuso alla lampada, ed il prodotto della reazione venne diluito con molta acqua. Si precipitò così un olio pesante, il quale dopo di essere stato lavato con acqua si rapprese in massa cristallina giallastra. Questa massa fu spremuta fra carta e poi fu cristallizzata un pajo di volte dall'acqua bollente resa leggermente alcolica. Col raffreddamento della soluzione si ottenne in tal modo la *nuova ammidè cimensolforica* ben cristallizzata in aghetti bianchi opachi, od in larghe laminette trasparenti che talora si aggruppano a ventaglio e che dopo due cristallizzazioni fondono a 73,5-74° (non corretto). Alla prima cristallizzazione il punto di fusione è situato qualche grado al di sotto.

I risultati avuti bruciando quest'ammidè col cromato di piombo sono i seguenti:

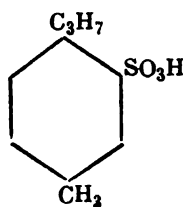
gr.0,298 di sostanza fornirono gr.0,6171 di CO<sub>2</sub> e gr.0,1980 di H<sub>2</sub>O.



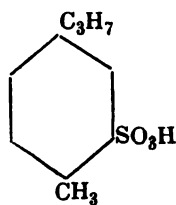
Cioè in 100 parti :

		Teoria per $C_{10}H_{13}SO_2NH_2$
Carbonio	56,47	56,33 %
Idrogeno	7,38	7,04 .

Da quanto precede sulle porzioni (A) e sui derivati da esse preparati, si vede che qui si tratta dei veri derivati del secondo acido cimensolforico possibile, il quale, se si proverà che il timol naturale contiene il propile normale e non l'isopropile, si potrà ritenere come il solfacido corrispondente al timol. Ad esso spetta la costituzione espressa dalla formola.



mentre l'isomero finora noto  
è rappresentato dallo schema:



#### PORZIONI (B)

*(Cimensolfati normali ed acido cimensolforico normale)*

I.  $B_I$ , gr.0,6979 di sale, per disseccamento a  $130^\circ$ , perdettero gr.0,0594 d'acqua.

II.  $B_{II}$ , gr.1,5990 di sale, per disseccamento a  $140^\circ$ , perdettero gr.0,1473 d'acqua.

III.  $B_{IV}$ , gr.1,2450 di sale, per disseccamento come sopra perdettero gr.0,1128 d'acqua.

IV.  $B_I$ , gr.0,2457 di sale idrato fornirono gr.0,0933 di  $BaSO_4$ .

V.  $B_{II}$ , gr.0,3444 di sale idrato fornirono gr.0,1290 di  $BaSO_4$ .

VI.  $B_{III}$ , gr.0,2910 di sale idrato fornirono gr.0,1093 di  $BaSO_4$ .

VII.  $B_{IV}$ , gr.0,2940 di sale idrato fornirono gr.0,1118 di  $BaSO_4$ .

Cioè in 100 parti :

Acqua di cristalliz.	8,51	9,21	9,06	—	—	—	—
Bario nel sale idrato	—	—	—	23,30	22,02	22,08	22,35

Da queste determinazioni si dedusse che le quattro frazioni  $B_I$ ,

$B_{II}$ ,  $B_{III}$ ,  $B_{IV}$  erano costituite da unica sostanza e precisamente dal solfosale di bario normale avente la composizione  $(C_{40}H_{18}SO_3)_2 Ba + 3H_2O$ , pel quale richiederebbesi teoreticamente in 100 parti:

Acqua di cristallizzazione	8,75
Bario (nel sale idrato)	22,20

Solo debbo fare osservare che delle dette quattro porzioni, mentre le  $B_{II}$ ,  $B_{III}$ ,  $B_{IV}$  si presentavano in fogliuzze leggerissime di splendore madreperlaceo, cioè con tutti i caratteri del solfosale finora noto, la  $B_I$ , che si depositò per la prima nel mio ultimo frazionamento, presentava bensì la stessa composizione delle altre (analisi I e IV), ma durante due o tre cristallizzazioni successive cristallizzava in iscaglie spesse, giallastre, riunite a rosetta. In questo stato, essa  $B_I$  era più solubile delle altre porzioni.

Infatti ecco i risultati delle determinazioni di solubilità:

I.  $B_I$ , gr. 100 d'acqua a  $16^{\circ},6$  sciolsero gr. 5,11 di sale secco.

II.  $B_I$ , gr. 100 d'acqua a  $16^{\circ},4$  sciolsero gr. 5,03 di sale secco.

III.  $B_I$ , gr. 100 d'acqua a  $15^{\circ},8$  sciolsero gr. 3,23 di sale secco.

IV. ( $B_I$  ricristallizzato) gr. 100 d'acqua a  $14^{\circ},5$  sciolsero 3,41 di sale secco.

V. ( $B_I$  2 volte ricrist.) gr. 100 d'acqua a  $21^{\circ}$  sciolsero 3,05 di sale secco.

VI. ( $B_I$  3 volte ricrist.) gr. 100 d'acqua a  $17^{\circ},5$  sciolsero 2,88 di sale secco.

VII. ( $B_{II}$ ) gr. 100 d'acqua a  $12^{\circ},5$  sciolsero 2,51 di sale secco.

Una solubilità molto vicina a quella data dalla determinazione VII venne presentata dalle porzioni  $B_{III}$  e  $B_{IV}$ . Cosicché la sola porzione  $B_I$  mostrava questa anomalia. Io credo che anco qui si sia trattato di soluzioni soprasature come accennai per l'altro isomero, perchè la maggior parte di queste determinazioni, che condurrebbero all'anomalia, furono fatte sulle soluzioni dopo parecchie ore dalla loro preparazione mentre la I, la II e la III furono fatte sulla stessa soluzione, consecutivamente la I e la II, e ad un giorno d'intervallo dalla II, la III. Io conservo ancora intatto un poco del sale primitivo che presentommi il massimo di solubilità, ma non so le condizioni in cui esso si formò, e non mi era riuscito di ottenerlo altra volta in un saggio preliminare dell'azione dell'acido clorosolforico sul cimene.

Siccome il sale di piombo del nuovo solfacido da me sopradescritto avea caratteri (acqua di crist. solubilità) del solfosale di piombo

normale volli preparare un poco di questo ultimo dalla porzione B<sub>11</sub> del solfosale baritico per vedere se differisse, se non altro, nell'apparenza e per esaminare il solfacido corrispondente, per il quale punto di fusione dato dal Fittica (1) mi era sembrato molto elevato rispetto a quello del mio nuovo solfacido.

Quanto al sale di piombo ho trovato che differisce molto dall'aspetto del suo isomero e che, come finora è stato descritto, cristallizza in belle laminette, splendenti e trasparenti, contenenti 7,92 % d'acqua (teoria per  $3\text{H}_2\text{O} = 7,86 \%$ ) e solubili nell'acqua nel rapporto di 1,62 di sale secco per 100 di solvente a 15° (Paternò dà 1,48 a 13°).

Quanto al *solfacido normale* libero, io l'ho riscontrato con i caratteri dati dal Jacobsen (2) cioè ho osservato ch'esso cristallizza in cristalli tabulari e deliquescenti, ma il suo punto di fusione non è affatto sopra 270° (decomponendosi) come dice il Fittica, sibbene ad una temperatura molto più bassa, a 50-51°. Quale sostanza avrà avuto in mano il Fittica dunque per trovare il punto di fusione sopra 270°?

La proporzione di solfosale baritico normale che si ottiene nell'azione della cloridrina rispetto al cimene impiegato è del 55 al 60 per 100 circa.

#### PORZIONI (C)

Queste porzioni erano in totale del peso di circa 20 gr. Delle determinazioni d'acqua fatte scaldando fino a decomposizione incipiente, quando dopo due mesi queste porzioni erano diventate friabili, diedero i seguenti risultati:

I. gr.1,245 di sostanza perdettero gr.0,1128 d'acqua cioè il 9,06 %.

II. Gr.1,890 di sost. perdettero gr.0,177 d'acqua cioè il 9,36 %.

Le determinazioni di bario, solfo, carbonio, ecc. diedero i seguenti dati:

I. gr.0,8610 di sale disseccato fornirono gr.0,381 di  $\text{BaSO}_4$  cioè 26,01 % di Ba.

II. Gr.0,804 di sale secco fornirono gr.0,3570 di  $\text{BaSO}_4$  cioè 26,10 % di Ba.

III. Gr.0,2625 di sale idrato fornirono gr.0,1100 di  $\text{BaSO}_4$  cioè 24,63 % di Ba.

(1) Berl. Ber. 1874, t. VII, p. 1357 e 1528.

(2) Berl. Ber. 1878, t. XI, p. 1059.

IV. Gr.0,388 di sale idrato, fusi con  $\text{KNO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , diedero gr.0,2765 di  $\text{BaSO}_4$  cioè il 9,78 % di solfo.

V. Gr.0,3194 di sale idrato ossidati con  $\text{HNO}_3$  in presenza di nitrato di bario, fornirono gr.0,223 di  $\text{BaSO}_4$  cioè il 9,58 di solfo %

VI. Gr.0,322 di sale idrato, bruciati con cromato di piombo, fornirono gr.0,421 di  $\text{CO}_2$ , e gr. 0,1515 di  $\text{H}_2\text{O}$  cioè % C = 35,65, H = 5,22.

VII. Gr.0,3105 di sale idrato, bruciati come sopra, fornirono gr. 0,4025 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,142 d'acqua cioè % C = 35,35 e H = 5,08.

Questi dati analitici che sono pressocchè coincidenti ai risultati di parecchie altre analisi da me fatte, non conducono a veruna formola che possa avere qualche possibilità. Il rapporto tra il Ba, S, C, H, O, nel sale idrato sarebbe pressocchè espresso da  $\text{Ba}_3, \text{S}_5, \text{C}_{30}, \text{H}_{81}, \text{O}_{13}$ , ed è indubitato che quivi si tratta di un miscuglio di solfosali. Infatti per la trasformazione di tali porzioni  $\text{C}_I$ ,  $\text{C}_{II}$  in solfacidi io ottenni un poco di solfacido cristallizzato fus. a  $50^\circ\text{--}51^\circ$  (solfacido normale) ed inoltre uno sciroppo densissimo, oscuro, che non cristallizzò anco dopo parecchi giorni di ripeso in un disseccatore. Io credo che di tale miscuglio faccia parte principale il solfosale ordinario (con  $3\text{H}_2\text{O}$ ) e che vi esistano inoltre il sale contenente una sola molecola d'acqua, e piccole quantità di due altri solfosali che forse dipendono da piccole quantità di disolfacidi generatisi probabilmente contemporaneamente ai monosolfacidi nell'azione dell'acido clorosolforico sul cimene. Tendo ad ammettere la formazione di disolfacidi del cimene e non di solfacidi del corrispondente solfone come potrebbero fare sospettare le ricerche di Beckurts ed Otto sull'azione dell'acido clorosolforico sui solfoni, 1.° perchè le combustioni date sopra per (C) danno pel carbonio numeri intermedi a quelli richiesti per un monosolfosale ed un disolfosale del cimene e non superiori a quelli che richiederebbero i solfosali del solfone; 2.° perchè io non osservai la presenza di un solfone durante le mie ricerche.

Che le porzioni (C) siano miscugli del genere che io sospetto sarebbe confermato dalla trasformazione loro in solfoammidi, dapoichè per tale trasformazione e per frazionamenti del prodotto, io qui ottenni piccole quantità di un composto fus. a circa  $74^\circ\text{--}75^\circ$  (forse la nuova solfammiide da me descritta) un mezzo grammo circa di una sostanza fus. ad  $66^\circ\text{--}89^\circ$ , una buona quantità di sostanza fus. a  $108^\circ\text{--}115^\circ$  (solfammiide normale) ed una quantità relativamente discreta di una sostanza fus. a  $146^\circ\text{--}147^\circ$ . L'esame di questi prodotti mi riuscì impossibile per le loro piccole quantità.

Io non dubito che il sale del quale in questi ultimi tempi ci oc-

cupammo io ed il Claus sia un miscuglio dello stesso genere che le porzioni (C) sopra menzionate.

Dopo quanto ho detto in questa mia nota credo di poter concludere nel modo seguente :

1.° Il cimene sottoposto all'azione della cloridrina solforica genera i due suoi solfacidi possibili nel rapporto relativo di 1 : 5,5-6 indicando con 1 la quantità del solfacido nuovo. Contemporaneamente si generano piccole quantità di altri prodotti che sono probabilmente dei disolfacidi.

2.° Il solfacido nuovo del cimene corrisponde al sale che il prof. Paternò osservò formarsi in piccola quantità nell'azione di 5 parti di cimene sopra un miscuglio di 4 parti d'acido solforico ordinario e 4 parti di acido solforico di Nordhausen (1).

3.° Il sale di bario più solubile, sale che il prof. Paternò ed io osservammo formarsi dal cimene dall'alcole cuminico (2), attribuito allora ad incompleta purificazione del cimene, sale che io in una nota « *sui solfacidi del cumene e sopra un nuovo cumofenol* » (3) credetti probabile fosse il 2° solfosale possibile del cimene, sale finalmente per il quale io scrissi una nota nello scorso anno (4) in seguito alla memoria del Claus (5), e per il quale il Claus (6) mi rimprovera di *avere scambiato* per isbaglio i miei lavori, il detto sale, dunque, *non è un composto unico ma un miscuglio*.

Come è naturale, dunque, io non faccio più quistione di priorità sul sale a cui Claus accenna, perchè esso non è il 2° solfosale del cimene, ma se dovessi farla, piuttosto che entrare in disgustosa polemica, lascerei a quell' Illustre Chimico che egli stesso abbia a giudicare spassionatamente sulla quistione, leggendo le *mie note originali* che gli ho già inviato.

Debbo in ultimo osservare che, dopo la preparazione del secondo solfacido possibile del cimene, non resta che la trasformazione di esso in fenol per fare la sintesi del timol naturale, o per decidere (nel caso che risulti un fenol diverso dal timol) se il timol naturale sia un composto isopropilico. Per fare questa trasformazione e per poter fare uno studio esatto e comparativo tra il fenol che

(1) Gazz. ch. t. IV, p. 115.

(2) Gazz. ch. t. IX (1879) p. 399.

(3) Gazz. ch. IX, (1879) p. 444.

(4) Atti del R. Ist. Veneto t. VI, serie V (1880).

(5) Berl. Ber. t. XIII, p. 901 (1880)

(6) Berl. Ber. t. XIII, p. 2044 (1880).

risulterebbe ed il timol naturale, bisognerebbe procurarsi molto cimene e nelle mie attuali condizioni io non ho mezzi di farlo.

Questo studio, sui solfacidi del cimene, che cominciai nel laboratorio dell'Ill. Prof. Paternò a Palermo venne continuato nel laboratorio dell'Ill. Prof. Filippuzzi, e colgo questa occasione per ringraziarli sentitamente delle cortesie usatemi e per potere manifestar loro la mia più viva gratitudine.

Padova, marzo 1881.

---

**Sul trimolibdato sodico ammonico;**

**Nota di F. MAURO.**

---

In una nota preliminare pubblicata nel *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXXIII., p. 564, sugli *acidi complessi contenenti acido borico*, dissi che l'acido molibdico si scioglie in una soluzione di borace, senza che si liberi acido borico. Dietro questo fatto credeva, oltre alla formazione di poliborati e molibdati, anco alla possibilità di poter ottenere un sale di un acido complesso contenente e boro e molibdeno.

Per quanti tentativi abbia fatto fino ad ora, non mi è riuscito ancora di ottenere un boro-molibdato, invece si formano diversi poliborati, che studierò unitamente al dott. Danesi, come ancora si ottiene il molibdato sodico ( $7 \text{ MoO}_3, 3\text{Na}_2\text{O} + 22\text{H}_2\text{O}$ ); ed inoltre una sostanza bianca di aspetto ceroso, che dapprima aveva creduto un nuovo molibdato sodico, ma poi m'accorsi che conteneva, oltre del sodio, l'ammonio, il quale proveniva da un po' di molibdato ammonico contenuto nell'acido molibdico adoperato.

Preparo questo nuovo sale, facendo bollire una soluzione di borace, con peso eguale di molibdato ammonico ( $3 (\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MoO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ) (1). Immediatamente si forma un precipitato abbondante, bianco, voluminoso, caseiforme, poco solubile nell'acqua a freddo, più a caldo; dalla quale soluzione, dopo alcuni giorni, si separa di nuovo con identico aspetto. Questo nuovo sale, guardato al microscopio, si presenta in forma di cristalli sottilissimi, aghiformi, tra-

(1) In queste proporzioni non vi ha niente d'assoluto.

sparenti. Dissecato fra carta da filtri e scaldato sino a circa  $110^{\circ}$ , non si nota perdita di peso; soltanto si osserva un leggero annerimento. Fonde e solidificandosi prende l'aspetto cristallino con struttura fibrosa, od in forma di piccoli aghi con splendore simile a quello dell'acido molibdico.

*Analisi.* — Purificato il sale con ripetute cristallizzazioni, fu sottoposto all'analisi.

Per determinare il molibdeno e separarlo dalla soda, ho applicato il metodo, che il Debray ha usato per separare l'acido fosforico e molibdico dagli alcali nello studio sui fosfomolibdati (1). Questo metodo consiste nel far bollire una soluzione ammoniacale di un molibdato alcalino, con soluzione pure ammoniacale di nitrato d'argento sino a scacciarne l'ammoniaca. Si formano cristalli pochissimo solubili di molibdato d'argento ( $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ), il quale viene raccolto sopra un filtro-tubo con amianto, lavato alla pompa, dissecato e pesato. I risultati avuti sono soddisfacenti, e ciò farò conoscere pubblicando fra breve, unitamente al dott. Danesi un lavoro di comparazione sui diversi metodi per determinare il molibdeno.

Gr.1,2494 di sostanza hanno perduto per calcinazione	
al rosso incipiente . . . . .	gr. 0,1071
ossia per cento d'ammoniaca e d'acqua . . . . .	» 8,57
Gr.0,6430 di sostanza hanno perduto. . . . .	gr. 0,0575
ossia per cento d'ammoniaca e d'acqua . . . . .	» 8,94
Gr.1,5094 di sostanza hanno perduto. . . . .	gr. 0,1369
ossia per cento d'ammoniaca e d'acqua . . . . .	» 9,06
Gr.2,0057 di sostanza hanno perduto. . . . .	gr. 0,1785
ossia per cento d'ammoniaca e d'acqua . . . . .	» 8,90
Gr.1,5512 di sostanza	
Cloroplatinato ammonico ottenuto . . . . .	gr. 0,6704
Ossido d'ammonio. . . . .	» 0,07807
Ossido d'ammonio per cento . . . . .	» 5,03
Gr.1,5012 di sostanza	
Cloroplatinato ammonico . . . . .	gr. 0,655
Ossido d'ammonio. . . . .	» 0,0763
Ossido d'ammonio per cento . . . . .	» 5,08
Gr.1,5015 di sostanza	
Platino ottenuto . . . . .	gr. 0,2855
Ossido d'ammonio. . . . .	» 0,0752
Ossido d'ammonio per cento . . . . .	» 5,01

(1) Debray. Compt. rend. 1868.

## Gr.1,5014 di sostanza

Cloroplatinato ammonico . . . . .	gr. 0,6595
Ossido d'ammonio . . . . .	» 0,0768
Ossido d'ammonio per cento . . . . .	» 5,11
Sostanza adoperata . . . . .	gr. 0,6362
Cloruro di sodio ottenuto . . . . .	» 0,0754
corrispondente ad ossido di sodio . . . . .	» 0,0400
Ossido di sodio per cento . . . . .	» 6,28

## Sostanza adoperata . . . gr.1,763

Molibdato d'argento ottenuto . . . . .	gr. 3,9070
Anidride molibdica corrispondente . . . . .	» 1,4964
ossia per cento . . . . .	» 84,88
Solfato di sodio ottenuto . . . . .	» 0,2503
corrispondente ad ossido di sodio . . . . .	» 0,1094
ossia per cento . . . . .	» 6,20

## Sostanza adoperata . . . gr.2,000

Molibdato d'argento . . . . .	gr. 4,4267
Anidride molibdica . . . . .	» 1,6954
ossia per cento . . . . .	» 84,77
Solfato sodico . . . . .	» 0,2796
Ossido di sodio . . . . .	» 0,1222
ossia per cento . . . . .	» 6,11

## Sostanza adoperata . . . gr.0,3547 (metodo Pisani)

Ossigeno impiegato . . . . .	gr. 0,05008
Anidride molibdica corrispondente . . . . .	» 0,3003
Anidride molibdica per cento . . . . .	» 84,71

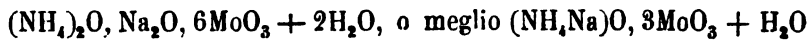
Riassumendo le precedenti analisi si ottiene per cento

	I	II	III	IV	media
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	5,03	5,08	5,01	5,11	5,06
$\text{Na}_2\text{O}$	6,28	6,20	6,11		6,19
$\text{MoO}_3$	84,88	84,77	84,71		84,79
$\text{H}_2\text{O}$ (1)	»	»	»		8,87
					<hr/> 99,91

(1) Ottenuta per differenza fra le medie della perdita di peso per calcinazione e dell'ammoniaca trovata.



Questi risultati conducono alla formola :



Infatti si ha :

		calcolato	trovato
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	52	5,13	5,06
$\text{Na}_2\text{O}$	62	6,11	6,19
$6\text{MoO}_3$	864	85,21	84,79
$2\text{H}_2\text{O}$	36	3,55	3,87
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	1014	100,00	99,91

Questo sale è un prodotto di decomposizione di un altro nuovo composto ben cristallizzato, decomponibile dall'acqua che ancora non ho potuto ottenere in uno stato tale di purezza da poterlo analizzare; di ciò ne parlerò appena terminato il lavoro sull'azione dei borati alcalini sopra i molibdati più comuni.

---

**Lo spettroscopio applicato alla ricerca  
di talune materie coloranti che s'introducono  
nei vini rossi;**

**di I. MACAGNO.**

---

Facendo seguito a quanto dissi nella precedente nota sui colori d'anilina (1), passo ora a riferire sui risultati di ricerche dirette a scoprire la presenza di altre materie coloranti e che spesso s'impiegano e si potrebbero adoperare per la colorazione dei vini.

Per i colori d'anilina possediamo metodi di ricerca abbastanza sensibili, per cui l'uso dello spettroscopio in questo caso speciale potrebbe considerarsi semplicemente come un utile controllo. Lo stesso non si può dire per le sostanze di cui ora tratterò, le quali non danno reazioni così nette e spiccate da poter giudicare con sicurezza, o per lo meno il giudizio si basa sull'apprezzamento e sulla

(1) Gazzetta chimica italiana 1881, fasc. II.

definizione di certe colorazioni, le quali nulla presentano di ben determinato. Ed infatti basta aprire un libro qualunque che tratta di simili indagini per trovarvi degli addiettivi i più curiosi sui risultati delle reazioni che vengono indicate, sicchè spessissimo l'analizzatore si trova nella più grande incertezza. Si dice ad esempio che una sostanza determinata produce a contatto di uno speciale reattivo una tinta *grigio-giallastra, verde di bottiglia con una punta di marrone, lilas, violetta, rosea, grigia con punta di lilas, bleu verdastra, grigio-bleu, etc. etc.*, le quali denominazioni come ben facilmente si comprende non chiariscono nettamente di che si tratta e sono anzi degli appellativi che valgono solamente per l'osservatore stesso che li ha adottati; un altro osservatore posto innanzi agli stessi fenomeni adotterebbe appellativi diversi, ed ecco il perchè della incertezza di simili risultati.

Invece quando si dice che una reazione determinata produce un liquido dotato di un colore, che allo spettroscopio manifesta quel particolare assorbimento parmi che non siavi più alcuna causa di dubbio e che si possano così meglio determinare le sostanze che si cercano.

Come già dissi precedentemente, per poter agire collo spettroscopio bisogna eliminare l'influenza della enocianina, la quale da sè sola spegne quella parte dello spettro ove sogliono manifestarsi le bande caratteristiche delle sostanze rosse o rosso violacee. Perciò è necessario uno speciale trattamento del vino, di cui dirò a proposito di ciascuna delle sostanze studiate.

∴

Le materie coloranti di cui mi sono occupato sarebbero: l'*oricello*, la *fitolacca*, la *cocciniglia*, il *malvone*, il *mirtillo* e l'*indaco*. La prima e le due ultime sono raramente adoperate, la fitolacca ed il malvone sono assai comuni, la cocciniglia si trova spesso nei vini fini da bottiglia ai quali vuolsi comunicare il colorito dei vini vecchi.

L'*oricello* è quella sostanza rosso-violacea che in forma di densa pasta si trova facilmente in commercio. È ricavata mediante fermentazione alcalina con calce, urina, acido arsenioso ed allume da alcuni licheni del genere *Rocella*. Può essere quindi dannosa alla salute.

Quantunque non comunemente impiegata questa sostanza per colorire i vini, merita ciò non ostante qualche considerazione per-

chè essa può essere causa d'errore nella ricerca dei colori d'anilina.

Negli ordinarii libri che trattano di questa ricerca la colorazione dell'etere acidulato con acido acetico, dopo che è rimasto a contatto col vino sospetto reso alcalino, è data come indizio certo della presenza della fucsina o di altro simile colore; ora l'oricello è abbastanza solubile nell'etere, al quale comunica una tinta simile a quella della safranina.

Lo stesso anche succede coll'etere acetico. Però questo, esaminato allo spettroscopio, invece di dare una delle bande descritte nella precedente nota (1), assorbe quasi completamente tutto lo spettro fino alla *D*, cioè:

$$\begin{array}{r} 5892 < \\ 5700 | \\ \infty \end{array}$$

Questo spettro benchè diverso da quello di tutti i colori d'anilina assomiglia molto a quello dell'enocianina e non è abbastanza caratteristico. Credo che un miglior criterio si possa avere trattando il vino sospetto nel seguente modo.

A 20 cc. di vino sospetto si aggiungano 10 cc. di una soluzione satura di allume ammoniacale e poscia 10 cc. di una soluzione al 10 p.  $\%$  (densità 1,039) di carbonato sodico. Si precipita una lacca grigia e filtrando si ha un liquido roseo, nel caso della presenza di oricello, che manifesta una banda sottile nel giallo, lascia passare il verde e parte del bleu, mentre spegne tutta la rimanente porzione più rifrangibile dello spettro. Ecco la posizione:

$$\begin{array}{r} 5892 < \\ 5817 | \\ 5775 | \\ 5700 < \\ 4860 < \\ 4505 | \\ \infty \end{array}$$

(1) V. luogo dianzi citato, ove è anche spiegato il sistema adottato per rappresentare gli assorbimenti.

Con questa medesima reazione si scopre assai bene la presenza del *malvone*, ossia di quella materia colorante che si estrae dai petali dell'*althea rosea* in grande abbondanza e che comunica ai vini un bellissimo colore di vino giovane, nonchè la proprietà tanto cercata in commercio di fare schiuma rossa. È una delle sostanze più adoperate perchè economica ed efficace ad un tempo; non sembra che debba essere dannosa alla salute.

Quando un vino colorato con malvone è trattato nel modo anzidetto con allume ammoniacale e carbonato sodico, si forma una lacca verdognola e si separa per filtrazione un liquido dicroico, che sembra grigio per riflessione mentre per trasparenza è nettamente violetto e produce il seguente assorbimento:

6550	<
6520	
6325	
6150	<
5225	<
4860	
$\infty$	

Lo stesso spettro si può anche ottenere più semplicemente mescolando al vino dell'allume ammoniacale e scaldando. Se la quantità di malvone è considerevole il liquido si tinge in violetto e presenta allo spettroscopio l'assorbimento suaccennato (1).

La *fitolacca* e la *cocciniglia* si mettono in evidenza con un medesimo procedimento. La prima è estratta dalle bacche di *phytolacca decandra*, è molto adoperata e contiene principii energicamente purgativi; la seconda, ricavata com'è ben noto da un insetto (*coccus cacti*), non sarebbe dannosa alla salute e per il suo caro prezzo viene solo adoperata per comunicare il tono di vecchio a vini fini per bottiglia.

Si aggiunga al vino sospetto una quantità sufficiente di soluzione d'allume ordinario al 10 p. %, in modo che con carbonato di sodio, in soluzione pure al 10 p. %, si possa in seguito preci-

(1) Debbo osservare che in tutte queste ricerche ho aggiunto al vino una quantità tale di materie coloranti straniere da accrescere almeno di  $\frac{1}{10}$  l'intensità della tinta. In pratica per avere vantaggio commerciale bisogna accrescerla molto più.

pitare l'allumina. Bastano a questo scopo su 20 cc. di vino 10 cc. della prima e 10 cc. della seconda soluzione.

Si ottiene una lacca bleu o verdastra e passa per filtrazione un liquido roseo tanto nel caso della fitolacca, come in quello della cocciniglia. Allo spettroscopio sotto conveniente spessore si osservano però due assorbimenti diversi, cioè:

*Fitolacca*

5850<  
5625|  
5400|  
5134<

*Cocciniglia*

5850<  
5775|  
5667|  
5562<  
5425<  
5325|  
5225|  
5134<

Ho detto che l'esame deve essere fatto sotto conveniente spessore, perchè con uno strato molto forte o con soluzioni molto intense i due spettri risultano eguali; vedesi diffatti che interessano la stessa plaga, cominciano ambedue a 5850 e terminano a 5134, però facendo diminuire lo spessore si osserva che nel caso della fitolacca la banda anche debolissima si mantiene sempre unica, mentre colla cocciniglia questa si divide in due come sopra è indicato. È un bel caso questo dell'influenza dello spessore dello strato, però vedesi chiaramente esser vero quanto dicevo nella nota precedente a questo riguardo, giacchè basta far variare la densità della soluzione o lo spessore dello strato per potere ottenere anche nei casi più incerti quella determinata banda che si cerca e che caratterizza la natura del liquido.

Mi rimarrebbe ora a trattare del *mirtillo* e dell'*indaco*.

La materia colorante che si ricava dalle bacche di mirtillo presenta caratteri troppo analoghi a quelli dell'enocianina perchè si possa sperare di poterla riconoscere con sicurezza. Per quanto abbia cercato ebbi sempre reazioni affatto parallele tanto coll'enocianina quanto col colore estratto dal mirtillo. Questa sostanza però non pare dannosa alla salute e sembra assai poco adoperata.

Quanto all'*indaco* il processo migliore per separarlo dal vino è quello indicato da Gautier e consiste nel trattare la bevanda sospetta con soluzione di gelatina o di albumina. Nel coagulo rimane

quasi tutto l'indaco, da cui può essere facilmente esportato lavando con acqua ed alcool. Il liquido bleu che si raccoglie può essere sottoposto a tutte le ricerche dell'analisi ordinaria; volendo controllare collo spettroscopio, si dovrà verificare sotto spessore conveniente il seguente assorbimento:

6705<  
6550|  
6267|  
5362<

cioè una banda ben marcata nel rosso fin presso la riga principale del litio e quindi un leggero assorbimento di decrescente intensità quasi fino alla *E*.

∴

Per eseguire queste ricerche mi sono servito di un piccolo spettroscopio a visione diretta di Browning munito di micrometro fotografato, il quale serve in certe circostanze assai meglio dell'apparecchio accennato nella nota precedente. Ho sempre adoperata la luce artificiale di una lampada a gas munita di opportuno diaframma con un taglio verticale e sottile in modo da portare un fascio di raggi a sezione rettangolare sopra il tubo cilindrico (provetta), contenente il liquido da esaminare. Dall'altra parte del tubo medesimo disposto verticalmente, venne collocato lo spettroscopio suddetto, in modo che la linea focale costituita dai raggi che emergono dal liquido colorato venisse a battere e coincidere colla fessura. È una condizione di cose ben facile ad ottenere, e che permette di avere degli spettri di una grande nitidezza.

Palermo. R. Stazione Sperimentale Agraria; marzo, 1881.

**Sulla ricerca dell'olio di cotone nell'olio d'oliva;**

**di I. MACAGNO.**

Nel giornale *Chemical News* di Londra (vol. 42 p. 27) e nell'*Annuario Scientifico* del Trevelliini (Milano, 1881) leggesi una nota del sig. B. Nickels, il quale propone l'impiego dello spettroscopio per svelare l'olio di cotone introdotto per sofisticazione nell'olio di oliva. L'autore dice che l'olio d'oliva puro estingue i raggi violetti e bleu dello spettro e produce due bande d'assorbimento, una leggera nel verde e l'altra più forte e più larga nel rosso, mentre queste due bande non si osservano nell'olio di seme di cotone. Paragonando un campione di olio d'oliva genuino, con un campione d'olio sospetto, la diversa intensità di questi assorbimenti potrebbe dare secondo l'autore una misura del grado della mescolanza, giacchè una maggiore quantità d'olio di cotone deve necessariamente rendere più debole l'assorbimento medesimo.

L'autore non dà alcuna misura circa la posizione esatta di queste bande caratteristiche. Ho fatto io pure la stessa prova e con olio d'oliva di buonissima qualità ebbi ad osservare precisamente l'assorbimento indicato dal Nickels; la posizione delle bande è la seguente (in lunghezza d'onda):

6705	<	
6700		molto intensa
6525		
6520	<	
5425	<	
5400		molto debole
5362		
5325	<	
5112	<	

∞

Vale a dire una banda nel rosso tra i raggi 6705 e 6520; una seconda nel verde fra 5425 e 5325; ricomincia infine l'assorbimento al raggio 5112 e continua intensissimo fino all'estremo violetto.

Ho voluto eseguire queste misure, perchè fin dal primo momento della lettura di questa nota del sig. Nickels, mi è parso che egli fosse caduto in un grave errore attribuendo all'olio d'oliva la proprietà di dare questo spettro così caratteristico, mentre invece ciò è dovuto alla *clorofilla*, che sempre si trova disciolta in detto olio in maggiore o minore quantità a secondo del grado di maturanza delle olive.

Lo spettro su descritto è precisamente quello della clorofilla e non ha nulla a che fare coll'olio in questione. L'olio di cotone non dà simile assorbimento, perchè appunto esso proviene da un seme che rimanendo costantemente riparato dalla luce non può contenere clorofilla. Ma è però molto facile il dare a quest'olio le medesime proprietà ottiche di quello d'oliva, col lasciarvi in macerazione per qualche tempo delle foglie verdi.

Il processo quindi indicato dal Nickels non può avere alcun valore pratico, giacchè la diversa intensità degli assorbimenti che si osservano non serve ad altro che ad indicare la diversa quantità di clorofilla che in un olio sta disciolta.

Palermo, R. Stazione Sperimentale Agraria, marzo 1881.

### **Sull'azione del cloroformio sul composto potassico del pirolo**

**di G. L. CIAMICIAN e M. DENNSTEDT.**

Il composto potassico del pirolo è una sostanza che molto si presta alle trasformazioni chimiche. Fra tutte però la più interessante ci sembra quella che vien prodotta dall'azione del cloroformio.

Si ottiene una nuova base che ha la formola d'una *cloropiridina* ( $C_5H_4ClN$ ).

Finora non ci è riescito di trasformare questo corpo in piridina e perciò ci limitiamo a pubblicare una breve nota riserbando ci di trattare quanto prima più ampiamente l'argomento.

Il nuovo alcaloide bolle a  $145^\circ$  sotto una pressione di 743,5 mm., ha un odore che ricorda moltissimo quello della piridina e si comporta similmente alla mono e bibromopiridina descritte recentemente da Hofmann (1).

(1) Berl. Ber. XII, 988.



Il cloridrato è oltremodo deliquescente e si scompone facilmente bollendolo coll'acqua rimettendo la base in libertà.

Il cloroplatinato forma dei prismi d'un colore giallo ranciato e cristallizza con una molecola d'acqua che perde completamente nel vuoto.

Il nuovo alcaloide resiste all'azione dell'acido nitrico bollente rimanendo inalterato.

Le analisi della base libera e del cloroplatinato diedero i seguenti risultati :

	numeri trovati	calcolato per la formola $C_5H_4ClN$
C	52,80	52,86
H	3,76	3,57
Cl	31,17	31,28
N	12,11	12,33
	<hr/>	<hr/>
	99,99	99,84

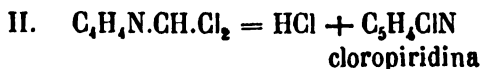
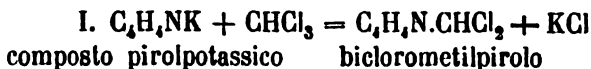
Il cloroplatinato seccato nel vuoto diede i numeri seguenti :

	trovato	calcolato per la formola $(C_5H_4ClN.HCl)_2.PtCl_4$
C	18,68	18,78
H	1,71	1,56
Cl	44,41	44,41
N	—	4,38
Pt	30,81	30,87

La densità di vapore determinata coll'apparato di Goldschmiedt e Ciamician (1) diede :

	trovata	calcolata
densità	57,0	56,75

L'azione del cloroformio sul composto pirolpotassico può venir espressa dalle equazioni seguenti :



(1) Wiener Nad. Ber. 1876.

Abbiamo tentato di sostituire l'idrogeno al cloro per mezzo dell'amalgama di sodio in soluzione acida e per azione dello zinco ed acido cloridrico, ma contrariamente alle nostre vedute non si riesce con questi mezzi a levare il cloro, ottenendo invece assieme a molta ammoniaca piccole quantità d'una base che secondo le analisi del cloroplatinato è probabilmente un *esaidrocloropiridina*.

	numeri trovati	calcolato per $(C_5H_{10}ClN.HCl)_2PtCl_4$
C	48,81	48,42
H	3,67	3,38
Pt	30,09	30,30
Cl	43,02	43,60

Per ultimo possiamo ancora aggiungere che il cloruro di metilene ( $C.Cl_2H_2$ ) mediante il quale speravamo d'arrivare direttamente alla piridina non agisce affatto sul composto potassico del pirolo.

È nostra intenzione di studiare l'azione del cloroformio anche su altri imidocomposti.

Roma, Istituto chimico.

#### **Sopra alcuni composti della serie del pirolo;**

**Nota di G. L. CIAMICIAN.**

Le ricerche fatte recentemente sulla serie della piridina da Ramsay, Dobbie, Weidel, Hoogewerff e Van Dorp, Skraup, Königs e molti altri hanno confermato la formola di Körner ed hanno reso la serie piridica paragonabile alla serie del benzolo. Similmente è da prevedersi che anche il pirolo, sostanza che molto s'avvicina alla piridina, possa comportarsi in modo analogo dando origine ad una nuova serie di composti. Tuttavia il numero dei rappresentanti di questa era fino ad alcuni mesi fa molto ristretto e limitavasi a pochi derivati del pirolo di Runge ed Anderson e dell'acido carbo-pirolico di Schwanert, perchè il metil-etil-, ed amilpirolo ottenuti da Ch. Bell nel 1876 e 1877 non valevano a formare la serie, non essendo veri omologhi del pirolo, ma bensì prodotti di sostituzione dell'idrogeno del gruppo imidico.

I veri omologhi del pirolo non si riscontrano che nel così detto olio animale che s'ottiene per distillazione secca dalle sostanze albuminoidi, dal quale io ho potuto finora assieme al Dr. Weidel (1) estrarre ed isolare i due primi rappresentanti l'*omopirolo* ed il *dimetilpirolo*.

È mia intenzione di fare su questi corpi una serie di studi e siccome la grande facilità colla quale si scompongono ed alterano può cagionare molte difficoltà e richiedere molto tempo, credo utile di riservarmi colla presente nota questo campo di ricerche.

L'estrazione dell'*omopirolo* dall'olio animale è stata fatta nel modo indicato da Weidel e me, che è il seguente: La frazione dell'olio greggio che bolle fra  $140^{\circ}$  e  $150^{\circ}$  venne liberata dai nitrili degli acidi grassi bollendola con potassa caustica polverizzata, fino a che non si notò più sviluppo d'ammoniaca, poscia distillata col vapor acqueo, seccata e ridistillata per sè. Per separare l'*omopirolo* dagli idrocarburi ai quali è ancor mescolato, bisogna ricorrere alla combinazione che forma col potassio. Si riscalda a tal uopo l'olio in un apparecchio a ricadere e si introducono successivamente i pezzetti di potassio, i quali si vanno man mano sciogliendo dando origine ad uno sviluppo d'idrogeno ed alla formazione del composto *omopirolopotassico*, che siccome fonde al di sotto della temperatura necessaria alla reazione, si raccoglie al fondo del pallone formando uno strato oleoso e denso. Quando il potassio non agisce più, si lascia raffreddare, si allontana l'olio rimasto inalterato che contiene tutti gli idrocarburi e si spezza il pallone per raccogliere il composto potassico. Quest'ultimo forma una massa fusa, vitrea, colorata in bruno che si rende in piccoli pezzetti e si lava con etere anidro per levare le ultime tracce degli idrocarburi ancora aderenti. Posto sott'acqua il composto potassico si scompone istantaneamente in potassa e *omopirolo* che separato dalla soluzione alcalina, disseccato e distillato passa quasi tutto fra  $140^{\circ}$  e  $150^{\circ}$ .

Ebbi già occasione di esporre in altro luogo (2) i vari metodi da me usati tentando invano di ossidare direttamente l'*omopirolo* per trasformarlo in acido carbopirolico. L'unica via che conduce alla meta è l'ossidazione del composto potassico mediante la fusione con potassa caustica.

Prima di tornare a trasformare l'*omopirolo* in composto potassico fu necessario di sottoporre l'olio già descritto ad un'accurata

(1) Berliner Berichte XIII, 65.

(2) Wiener Monatshefte für Chemie, I. Bd. 494 e Berl. Ber. XIII, 2235.

distillazione frazionata per separare tutto ciò che bolliva al disotto di  $140^{\circ}$  (pirolo) ed al disopra di  $150^{\circ}$  (dimetilpirolo).

La fusione colla potassa caustica si fa nel modo seguente : una porzione di 20 gr. di composto potassico viene introdotta in un crogiuolo d'argento il quale contiene circa 100-120 gr. di potassa caustica fondente. Sul principio si formano due strati, ma dopo circa un quarto d'ora il composto potassico si mescola colla potassa fusa dando origine ad uno sviluppo d'idrogeno, che segna il principio d'ossidazione. È molto difficile di trovare il punto d'interrompere l'operazione per evitare che rimanga dell'omopirolopotassico inalterato e non oltrepassare un certo limite all'infuori del quale l'acido carbopirolico si scompone formando acido carbonico, acido cianidrico ed acqua. Io ho trovato che conviene por fine alla fusione quando un saggio sciolto nell'acqua non dà che lievi tracce d'omopirolo ed acidificato accenna già alla presenza d'acido cianidrico.

Ad operazione terminata si scioglie la massa fusa nell'acqua, si acidifica coll'acido solforico molto diluito (per evitare la scomposizione dell'acido carbopirolico) e si filtra la soluzione acida per liberarla dalle sostanze resinose (rosso di pirolo), che costantemente si formano. Per evitare scomposizione bisogna estrarre l'acido al più presto possibile agitando 5 o 6 volte con etere. Saporando gli estratti eterei s'ottiene una massa in principio giallognola, che rapidamente si colora in rosso bruno.

È un miscuglio di due acidi isomeri la di cui separazione riesce mediante l'acetato di piombo.

Per purificare il miscuglio si scioglie nell'acqua e si agita con carbone animale. Il filtrato, quasi incolore, vien trattato con una soluzione d'acetato di piombo. Si ottiene un precipitato *a*) che si separa dal liquido *b*) mediante filtrazione.

Trattando *a*) e *b*) coll'idrogeno solforato s'ottengono due liquidi tinti lievemente in giallo, dai quali si estraggono i due acidi agitando ciascuno 6 volte con etere. I residui delle soluzioni eterree sono ancor colorati in rosso e si purificano ridisciogliendo in acqua ed agitando le soluzioni con carbone animale.

La soluzione affatto incolore derivante dal liquido segnato *b*) si può lasciare evaporare spontaneamente nel vuoto sopra l'acido solforico e s'ottengono pel tal modo delle scagliette che tolte dall'acqua madre prendono un colore grigiastro caratteristico dell'acido *carbopirolico* di Schwanert. Fondono riscaldando in tubetti chiusi a  $191^{\circ},5$  C.

L'analisi diede i seguenti risultati :

gr.0,2906 di sostanza diedero gr.0,5754 d'acido carbonico e gr 0,1216 d'acqua;

	trovato	calcolato per $C_5H_5NO_2$
C	54,00	54,05
H	4,65	4,50

Per estrarre l'acido contenuto nella soluzione derivante dal precipitato  $\alpha$ ) bisogna agitarla con etere non potendosi evaporare la soluzione acquosa di questo corpo senza scomporlo parzialmente.

L'estratto eterico è una massa bianca o lievemente colorata in rosa che vista al microscopio si presenta in finissimi aghi fusibili a 161-162°.

L'analisi diede :

gr.0,3002 di sostanza diedero gr.0,6008 di  $CO_2$  e gr.0,1288 di  $H_2O$ ;

	trovato	calcolato per $C_5H_5NO_2$
C	54,58 (1)	54,05
H	4,77	4,50

Questa sostanza è l'acido  $\beta$ )  $\alpha$ -carbopirolo (2) ottenuto da me sinteticamente per l'azione dell'acido carbonico sul composto potassico del pirolo.

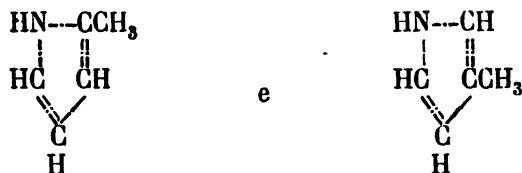
È da notarsi che il rendimento di questo acido è molto più cattivo dell'altro, evidentemente per la sua grande tendenza a scomporsi in pirolo ed acido carbonico.

Da queste esperienze risulta dunque che l'ossidazione dell'omopirolo contenuto nell'olio animale dà origine a due acidi carbopirolici isomeri (acido  $\alpha$ ) e  $\beta$ ) carbopirolico) ciò che dimostra essere l'omopirolo realmente un vero omologo del pirolo, e rende molto

(1) La difficoltà d'aver questa sostanza perfettamente pura in causa della sua grande tendenza a scomporsi in pirolo ed acido carbonico spiega sufficientemente la quantità un pò troppo grande di carbonio.

(2) Wiener Monatshefte I. Bd. 494.

probabile che l'olio che bolle fra i 140° e 150° sia un miscuglio di due omopiroli omologhi dalle formole: (1)

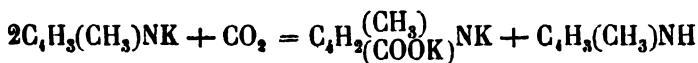


Per decidere la questione ho tentato di separare i due omopiroli trasformandoli in acidi omopirolocarbonici.

Riscaldando il composto omopirolopotassico dell'olio animale in una corrente d'acido carbonico a 180° fino a 200° s'ottengono realmente due acidi omopirolocarbonici isomeri dai quali facilmente si può estrarre i due omopiroli corrispondenti.

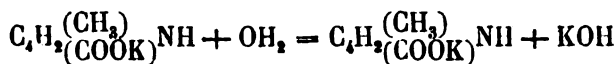
La via da me seguita è la seguente: si riscalda 20 gr. del composto potassico in un largo tubo di vetro in una stufa ad aria a 180-210° in una corrente d'acido carbonico. La massa che da principio fonde, si gonfia poi e si risolidifica a poco a poco, mentre che una parte dell'omopirolo distilla e si raccoglie in un palloncino nel quale pesca l'estremità piegata del tubo. L'operazione dura circa due ore. Il contenuto del tubo è trasformato in una massa friabile e deliquescente.

La reazione segue secondo l'equazione:



alla quale corrisponde anche la quantità d'omopirolo riottenuta.

Il prodotto della reazione deve avere la formola  $\text{C}_4\text{H}_7(\text{CH}_3)(\text{COOK})\text{NK}$  ed è appunto probabilmente perciò che facilmente si scompone coll'acqua nel modo seguente:



Il modo di separazione e purificazione dei due nuovi acidi è identico a quello impiegato per separare e purificare gli acidi  $\alpha$ ) e  $\beta$ ) carbopirolici.

Si estrae con etere il miscuglio dalla soluzione acidificata e si ridiscioglie il residuo della soluzione eterica nell'acqua e si tratta col carbone animale. La separazione riesce mediante i sali di piombo. S'ottengono due acidi, l'uno più facilmente alterabile dell'altro, che hanno due punti di fusione ben distinti.

L'acido che io chiamerò  $\alpha$ ) *omocarbopirolico* fonde a  $169^{\circ},5$  e dà un sale di piombo solubile nell'acqua, mentre l'altro  $\beta$ ) *omocarbopirolico* fonde a temperatura più bassa, cioè a  $142^{\circ},4$  e forma un sale di piombo difficilmente solubile nell'acqua.

Le analisi diedero i seguenti numeri :

acido  $\alpha$ ) omocarbopirolico :

gr.0,2610 di sostanza diedero gr.0,5508 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,1323 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Acido  $\beta$ ) omocarbopirolico :

gr.0,1627 di sostanza diedero gr.0,3447 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,863 di  $\text{H}_2\text{O}$

trovato per		trovato per			
ac. $\alpha$ ) omocarbopir.		ac. $\beta$ ) omocarbopir.		$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$ richiede :	
C	57,54		57,83	57,60	C
H	5,63		5,89	5,60	H

L'acido  $\alpha$ ) omocarbopirolico cristallizza dall'acqua in forma di squamette incolore.

L'acido  $\beta$ ) omocarbopirolico si ottiene dalla soluzione eterica in forma di una massa bianca e microcristallina. Bollendo ed evaporando, la soluzione acquosa si scompone parzialmente.

Distillando i sali di calcio di questi due acidi con della calce spenta od anche riscaldando i due acidi per sé al di sopra del punto di fusione, s'ottengono i due omopiroli isomeri che io voglio distinguere coi segni  $\alpha$ ) e  $\beta$ ); omopiroli corrispondenti agli acidi  $\alpha$ ) e  $\beta$ ) omocarbopirolici, senza però volere per ora indicare che l' $\alpha$ ) omopirolo corrisponde all'acido  $\alpha$ ) carbopirolico, ed il  $\beta$ ) omopirolo corrisponde all'acido  $\beta$ ) carbopirolico; ciò si potrà dedurre soltanto mediante la ossidazione dei due omopiroli isomeri.

L' $\alpha$ ) omopirolo bolle alla pressione di 750 mm. a  $147-148^{\circ}$ .

Il  $\beta$ ) omopirolo bolle a  $142-143^{\circ}$  sotto la pressione di 742,7 mm.

Le analisi concordano soddisfacentemente colla formola  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$

$\alpha$ ) omopirolo :

gr.0,2060 di sostanza diedero gr.0,5595 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,1668 di  $\text{H}_2\text{O}$ ;

$\beta$ ) omopirolo :

gr.0,2145 di sostanza diedero gr.0,5795 di  $\text{CO}_2$  e gr.0,1685 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

trovato per	trovato per	calcolato per
$\alpha$ ) omopirolo	$\beta$ ) omopirolo	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$
C 74,07	73,68	74,07
H 8,99	8,73	8,64

Da queste esperienze risulta che realmente la parte dell'olio animale che bolle fra  $140^\circ$  e  $150^\circ$  contiene due omopiroli isomeri, corrispondenti ai due acidi carbopirolici, che s'ottengono per ossidazione del miscuglio.

Per ultimo posso ancora aggiungere che ho tentato di effettuare la separazione anche mediante la distillazione frazionata del miscuglio e che mi è riuscito di separare due frazioni che passano costantemente l'una fra  $140^\circ$  e  $144^\circ$  e l'altra fra  $145^\circ$  e  $148^\circ$ .

Io spero potere fra breve condurre a termine questi studi per ora ancora incipienti e perciò incompleti.

Roma. Istituto chimico.

---

### **Sopra il glicogeno negli animali invertebrati;**

**di GIOVANNI BIZIO.**

---

Quando io ebbi, per il primo, a constatare l'esistenza del glicogeno negli animali invertebrati, ne formai tema di due lavori che, nell'anno 1866, videro la luce negli *Atti del R. Istituto Veneto* (serie 3<sup>a</sup>, t. XI, p. 457, e t. XII, p. 177)\*, e che nello stesso tempo diedero argomento a due comunicazioni presentate dal Balard all'accademia delle scienze di Francia (*Compt. Rend.*, t. LXII, p. 675, e t. LXV, p. 175).

Brevemente ricorderò come, in allora, non mi sia fermato soltanto ad accertare la presenza del glicogeno, ma ne abbia anche determinata la quantità, che, specialmente in alcuni acefali, si presentò copiosissima. Studiai inoltre quel composto nelle sue proprietà, e specialmente nella sua composizione elementare, non accettando l'opinione del Gorup-Besanez che dal fegato potessero separarsi diffe-



renti glicogeni, ricusando le formole che gli sarebbero state assegnate dal Pelouze, dal Kekulé e dal Lochner, e fissandovi invece quella di  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , alla quale io era direttamente condotto dalle mie analisi. Mi occupai cziandio di una combinazione, da esso somministrata, precipitandolo coll'acetato tribasico di piombo, e per la quale ottenni la formola  $C_{12}H_{18}PbO_{10}$ ; nè mancai di fermare in modo speciale l'attenzione sopra la somma facilità con cui il glicogeno, nei molluschi da me studiati, dia origine alla fermentazione lattica, e tanto che il corpo di alcuno di essi poté sfuggire persino alla putrefazione, in forza dell'abbondanza di acido lattico prodottosi. Il fatto di questa fermentazione, più o meno energica, e più o meno prolungata, è anzi sì deciso ch'io affermava potersi senz'altro averne un criterio intorno alla quantità relativa di sostanza glicogenica esistente nel corpo dell'animale. Ed oggi posso, a questo proposito, aggiungere che dall'epoca delle mie prime ricerche, e quindi da quattordici anni a questa parte, tengo ancora, nel mio laboratorio, un vase con alcune ostriche che, per l'accennata circostanza, andarono illese da putrida corruzione, mantenendosi in esse elevata e costante la reazione acida.

Nei riguardi chimici della esistenza, cioè, e della copia del glicogeno negli anzidetti animali, l'argomento potevasi forse considerare esaurito; ma presentava sempre un qualche interesse il vedere come questo principio avesse a trovarsi accumulato nei differenti organi degli accennati animali.

È questo lo scopo della presente mia comunicazione, nella quale, per non dilungarmi di soverchio, riassumo succintamente i risultati di alcuni fra gli sperimenti a tal uopo istituiti; coll'avvertenza che, trattandosi di semplici osservazioni di confronto, mi valse precisamente dell'accennato fenomeno della fermentazione lattica, quale mezzo atto a dinotarmi la relativa proporzione di glicogeno esistente nelle varie parti degli animali assoggettati ad esame. La temperatura, alla quale ebbero luogo le osservazioni che mi faccio a riferire, variò tra i  $10^{\circ}$  ed i  $14^{\circ}$  C.

A. E per primo furono esse limitate all'esame del fegato in confronto del rimanente del corpo nei seguenti molluschi.

1. *Ostrea edulis*. Il corpo senza fegato, è fornito di reazione molto acida, che persiste inalterata per sei giorni, e, diminuendo gradatamente, si mantiene per altri tre, e quindi con una durata complessiva di giorni nove.

Il fegato isolato ha reazione energicamente acida che, senza menomare d'intensità, durò per giorni dieci. Comincia appresso a

decrescere, manifestandosi tuttavia per altri giorni cinque, e resiste perciò durante il corso di quindici giorni prima di cedere alla reazione alcalina.

2. *Pecten jacobaeus*. Il corpo, separatovi il fegato, e mantrugiato, ha reazione nettamente acida, che il dì appresso non è più palese, e nel susseguente passa all'alcalina, in forza della putrefazione sviluppatasi.

Il fegato è fortemente acido, mantiensì allo stesso grado nel giorno successivo; la reazione va indi decrescendo, ma non cessa che dopo nove giorni dal principio dell'esperimento.

3. *Eledon moscatus*. La pruova ebbe luogo sopra un individuo giovanissimo, in cui tanto il fegato quanto il rimanente del corpo presentavano la consueta reazione acida; sempre però ben più forte nel primo, nel quale si mantenne per dieci giorni, mentre nel resto dell'animale cessò dopo soli due giorni.

4. *Sepia officinalis*. Anche questo individuo era giovanissimo. L'acidità del corpo separato dal fegato non si palesò che per un solo giorno; e nel fegato stesso non si mantenne che per tre giorni.

5. *Sepiola Rondeletii*. L'individuo è adulto. Il corpo possiede reazione acida molto più intensa delle due ultime specie qui accennate; ed il fegato reagisce eminentemente acido.

Separati, come furono l'uno dall'altro, il fegato cominciò a volgere all'alcalino dopo diciassette giorni, mentre per il resto del corpo ne bastarono tre.

B. E' qui crederei affatto superfluo il prolungare l'enumerazione dei dati sperimentali essendoci costantemente comprovato, anche negli animali inferiori, questo accumulamento di glicogeno nel fegato. Ma in essi io vedeva aperta la via a qualche più ampia, od almeno più facile ricerca di quello cui possano prestarsi gli animali superiori; e divisai perciò di estendere queste ricerche al raffronto cogli organi genitali, e, dove meglio poteva riuscirne la separazione, colle stesse uova. Non parlo ora delle branchie, atteso che studi precedenti le dimostrarono prontissime alla fermentazione putrida.

Vediamo pertanto quali ne siano stati i risultamenti.

1. *Pecten opercularis*. L'animale ancora vivente presentava reazione acida nei varii suoi organi; e si separò da esso il muscolo centrale adduttore delle valve, il fegato, e gli organi genitali.

Il muscolo e gli ovai cominciarono, dopo quattro giorni, a rendersi lievemente alcalini, mentre il fegato si mantenne acido per tredici giorni.

2. *Pecten polymorphus*. Anche per questo le prime pruove s'instituirono sull' animale vivo, e contemporaneamente a quelle dell'*opercularis*.

Il tessuto muscolare , e con esso gli ovari , si serbarono acidi per otto giorni, ed il fegato per quattordici.

Per cui in questi due testacei non si sarebbero presentate differenze tra la sostanza muscolare e quella degli ovari.

3. *Eledon moscatius*. L'individuo era adulto, e posi , per esso, in raffronto il fegato e le uova. Il primo passò alla reazione alcalina dopo sedici giorni, e per le seconde ne bisognarono diciannove.

4. *Sepia officinalis*. L'individuo era ugualmente adulto ; e qui invece fu il fegato che si mantenne acido per giorni diciannove , e le uova per giorni quindici.

C. Non omisi qualche ricerca anche nel campo dei crostacei, e nel modo che passo ad indicare.

1. *Maja squinado*. In essa presi a vedere come distintamente si comportassero il fegato, le ovaje e le uova, ch'erano passate all'esterno nei grappoli oviferi. L' acidità si mantenne nelle ovaje per giorni diciotto , nel fegato si prolungò per giorni ventuno, e nelle uova si spinse sino a ventisette.

2. *Squilla mantis*. Qui la pruova ebbe luogo sulle ovaje , sul fegato e sopra il tessuto muscolare. Quest' ultimo era già pasato alla putrefazione dopo tre giorni. Il fegato incominciò a presentarsi alcalino dopo giorni dodici. E le ovaje persistettero acide per ben trentasei giorni.

Ultimate ch'io abbia alcune ricerche sopra altri ordini di animali, non che sulle uova studiate in differenti fasi di maturazione, non mancherò di farne subbietto di altra comunicazione.

Ma frattanto anche da ciò che oggi ebbi ad esporre, credo meritevole di qualche attenzione il fatto che gli organi sessuali femminili e le uova siano generalmente quelli , dove il glicogeno si manifesta, direi così, condensato in quantità maggiore.

Non appartiene a me l'entrare nel campo delle illazioni fisiologiche; ma non posso tacere che, coll'estendere queste ricerche , incontrai almeno raffermita sempre l'idea prima dalla quale sono partito, e da me esplicitamente dichiarata nel mio primo lavoro , cioè a dire che , indipendentemente da qualsiasi fisiologica disquisizione e fermandosi al solo risultato delle osservazioni , mi sembrava che l'esistenza del glicogeno si manifestasse collegata all'influenza del si-

stema nervoso così, da potersi affermare ch' esso, per ordinario, si manifesti più diffusamente laddove la forza di innervazione opera con minore energia. Di maniera che, io soggiungeva in allora, quando si avesse a discendere nelle classi degli animali inferiori si dovrebbe, dietro tale mia considerazione, trovarlo frequente ed abbondante per lo meno quanto nei tessuti embrionici degli animali superiori. E l'esperienza non mancò di convalidare queste prime mie deduzioni, e di porgerci fors' anco un altro argomento da aggiungere ai rapporti notatisi già fra lo stato fetale dell' uomo (e per conseguenza di altri animali superiori) e la condizione naturale e permanente di animali ad esso inferiori.

---

**A. BARTOLI e G. PAPASOGGI. — Sintesi di varii acidi organici per mezzo dell'elettrolisi dell'acqua e di varie soluzioni acide e alcaline con elettrodi di carbone.**

(Estratto del nuovo cimento, serie 3<sup>a</sup>, t. VIII-1880).

---

Ad uno degli autori in alcuni studi sulla elettrolisi e sulla formazione delle polarità galvaniche era accaduto di osservare che impiegando come elettrodo positivo della grafite, del carbone di storta o del carbone di legna buon conduttore, questo si disgregava dopo un certo tempo riducendosi in minuta polvere che si depositava al fondo del voltmetro. Nulla accadeva di singolare adoperando il carbone come elettrodo negativo.

Studiando su questo fatto gli autori osservano che il volume del gas che si svolge dal carbone elettrodo positivo è minore di quel che dovrebbe essere; anzi se l'elettrolito è una soluzione concentrata di potassa o di soda lo sviluppo gassoso manca quasi completamente e l'elettrolito in alcuni casi si colora. La colorazione avviene quando si adoperi carbone di storta o di legna, non avviene adoperando grafite. In tutti i casi però una parte del carbonio si trasforma in acido carbonico.

Gli autori continuano le loro ricerche ed intanto si limitano a pubblicare un cenno di alcune sperienze fatte sopra l'acqua distillata come elettrolito e sopra la soluzione di idrato potassico, adoperando per elettrodo positivo carbone di storta e grafite. Ciò per prender data.

Un recipiente della capacità di tre litri fu riempito di acqua distillata e vi si immerse come elettrodi una lamina di platino per negativo, tre quadrelli di carbone di storta (purificato dalle sostanze organiche per lunga immersione nell'acido nitrico fumante e quindi in acqua distillata) per elettrodo positivo.

Nel mentre si raffreddava l'acqua con ghiaccio, si faceva passare la corrente di una pila della forza elettromotrice di 1200 Daniell. Dopo 48 ore il liquido aveva preso un colore scuro marcato e il carbone era sensibilmente disgregato; il liquido aveva reazione leggermente acida e la sua resistenza era diminuita.

Ai 1200 elementi Daniell furono allora sostituiti 100 Bunsen e la corrente passò pel voltmetro 94 ore; dopo, il liquido era divenuto buon conduttore, fu ridotta la pila a 40 coppie e quindi, dopo 5 giorni, a 20 coppie e si lasciò funzionare per altri 20 giorni.

Dopo questo tempo i carboni erano interamente disgregati; al fondo del vaso si era formato un deposito rilevante e il liquido era diventato acido e del colore d'inchiostro.

La superficie del carbone era iridescente.

Dal deposito nero gli autori hanno ritirato diversi corpi tra i quali l'acido *mellitico* di Schultz, che fu riconosciuto all'analisi sua e dei suoi sali e alle proprietà distintive, e l'acido *idromellitico*  $C_{12}H_{12}O_{12}$ .

Adoperando come elettrolito idrato potassico, gli autori hanno pure ottenuto acido mellitico e idromellitico; con questo stesso elettrolito però adoperando come elettrodo positivo il carbone di storta i risultati ottenuti furono assai differenti.

Gli autori pubblicheranno fra breve le analisi e le proprietà dei principali composti che ora solo menzionano. S. S.

**G. CAMPANI – Sul principio venefico dei semi di lupino comune (*Lupinus Albus* Lin). Firenze, 1881**

(Estratto)

L'autore, sin dal 1876 interpellatamente, ha sperimentato sopra i semi di lupino comune. Altri avevano lavorato sopra semi di lupino ma l'autore della maggior parte dei loro lavori non ebbe conoscenza che in questi ultimi tempi.

La presente memoria, comunque l'autore pervenga a conclusioni pressochè identiche a quelle alle quali sono arrivati gli altri, e si imbatta spesso in qualche metodo da loro seguito, non perde però della sua importanza perchè l'A. ha sperimentato sopra i semi di lupino comune (*Lupinus albus* Lin.) mentre gli altri hanno operato sopra semi di altre specie di lupino.

Divide il corso della presente memoria in due parti: la chimica e la fisiologica.

*Parte chimica*

Ha trattato 50 Chg. di semi di lupino a porzioni, da 3 a 5 chilogrammi ciascuna, con alcool a 40° ed a bagno maria. Il soluto alcoolico che aveva

reazione acida fu filtrato, portato a consistenza sciropposa ed indi quasi a secchezza nel vuoto, sopra acido solforico.

Una piccola porzione di questo estratto fu destinata agli esperimenti fisiologici, il resto fu ripreso con acqua ed il soluto acquoso alcalinizzato con soda fu agitato con etere. L'etere raccolto e svaporato diede una massa semisolida giallo-bruna, a forte reazione alcalina, amorfa, amarissima e dell'odore della nicotina e del lupino cotto insieme.

Scaldata su lamina di platino emette fumi alcalini e lascia un residuo di carbone. Con calce sodata ha emesso vapori a reazione alcalina. È solubile in alcool, forse anche in acqua; è poco solubile nella benzina. Comincia a distillare a 185° e finisce a 256° fornendo un liquido condensato, giallo, limpido, alcalinissimo.

Con acido cloridrico non dà sali cristallizzati; con acido solforico, dopo alcuni mesi, fornì cristalli aghiformi giallognoli la cui soluzione acquosa precipitò col reattivo di Meyer, con l'acido fosfomolibdico e col tannino. Questo sale sperimentato sugli animali dal prof. Albertoni riuscì molto venenoso.

La soluzione acquosa della materia alcaloidea resa leggermente acida con acido cloridrico, precipitò con cloruro di platino in modo poco soddisfacente, e diede, con cloruro mercurico e con cloruro d'oro, precipitati amorfi.

Nel soluto alcoolico della materia alcaloidea, acidificato con acido cloridrico, avendo versato del cloruro di platino in soluzione alcoolica si ebbe un precipitato giallo cristallino, solubile in acqua calda, d'onde si è riottenuta facilmente la base che però sino a 200° non diede segno di volatilizzazione.

Cinque grammi di materia estrattiva furono distillati in una corrente d'idrogeno, e la maggior parte passò tra 210° e 278°. Le porzioni rimaste nella storta uccidevano le rane. Il liquido raccolto tra 210° e 278° era giallo-rossastro, sciropposo, più leggero dell'acqua in cui era poco solubile comunicandovi reazione alcalina, solubile in alcool ed in etere, avvicinandovi una bacchetta intinta di acido cloridrico dava densi fumi bianchi. Il cloridrato ammazza le rane in un'ora e precipitò coi reattivi generali degli alcaloidi.

Il soluto alcolico del cloridrato è stato precipitato dalla soluzione alcolica di cloruro di platino, ed il cloro platinato ottenuto, lavato con alcool e seccato, è stato analizzato dando i seguenti risultati che per deficienza di sostanza non poterono essere controllati.

Carbonio.	. . . .	30,243
Idrogeno.	. . . .	6,151
Platino .	. . . .	26,086
Azoto (calcolato dal platino)		3,698
Cloro . . . (idem)	. . . .	28,133
Ossigeno (per differenza)	. . . .	5,689

---

100,000

L'autore estrae la base anche di quest'altra maniera, che ignorava

essere stata seguita dai signori Eichhorn e Siewert per il lupino azzurro. L'estratto etereo, ottenuto nel modo descritto nel primo processo, lo acidificò e lo trattò con acido fosfomolibdico con cui ottenne un precipitato giallo che lavato fu addizionato, ancora umido, con idrato di bario sino a lieve alcalinità e poi il tutto fu introdotto in un pallone comunicante con un tubo di Geissler contenente acido cloridrico diluito. Fatta bollire la massa del pallone nulla fu raccolto dall'acido cloridrico del tubo di Geissler. Fu allora precipitato il bario dal contenuto del pallone con corrente d'anidride carbonica, indi distillato il liquido eccedente che aveva lieve reazione alcalina e la poltiglia rimanente disseccata nel vuoto, trattata con alcool assoluto dal quale, per lo svaporamento, si ebbe una materia di consistenza di estratto, gialla, alcalina, amorfa.

Anche questa materia venne sottoposta a distillazione, e ad una pressione da 6 ad 8 cm. tra 161° e 178°, in più di un'ora, non si poterono raccogliere che poche gocce di liquido denso. La materia rimasta nel pallone fu trattata con alcool e questo lasciò un residuo molto velenoso, che con acido solforico diede dei cristalli gialli che, ricristallizzati dall'acqua, divennero incolori ed efflorescenti.

Questo solfato è solubile in acqua, alcoole e cloroformio, col reattivo di Nessler precipita in giallo-chiaro, con calce sodata ha manifestato contenere dell'azoto. È stato sperimentato sulle rane dal Prof. Luciani, come appresso.

L'autore ben definisce questo suo lavoro un semplice saggio esplorativo e preliminare.

#### • Parte fisiologica

Il prof. Albertoni, ed in seguito il prof. Luciani, hanno provato sugli animali le varie forme della materia venefica estratta dal lupino bianco. Il primo, che reiteratamente aveva sperimentato su rane e su cavie, conchiude dicendo che tanto l'estratto molle che l'alcaloide cristallizzato son venefici ed il 1° meno del 2°. Entrambi esercitano la stessa azione la quale si riferisce essenzialmente al sistema nervoso e muscolare, e consiste in una depressione dell'eccitabilità nervosa sino ad estinguerla completamente; sussegue più tardi la perdita della contrattilità muscolare. Il cuore ne risente poco e l'animale può anche superare il veneficio.

Il prof. Luciani poi sperimentò con i decotti del *Lupinus-albus*, del *Lupinus-angustifolium*, del *Lupinus luteus*, e del solfato alcoloidico dianzi descritto ottenuto in bei cristalli.

Egli non trova differenza apprezzabile di natura ma di intensità nei tre decotti e nel solfato. L'assorbimento si fa più lentamente per lo stomaco e per la cute che per iniezione nel sacco dorsale, il prof. Luciani così testualmente continua:

Il primo effetto tossico del veleno dei Lupini è di deprimere e in seguito abolire l'eccitabilità dei nervi di senso, cominciando da quelli degli arti posteriori. Gli eccitamenti dolorosi — elettrici e meccanici — della cute di questi arti danno dapprima movimenti riflessi deboli, i quali pochi minuti dopo scompajono del tutto. Quando la paralisi di senso è completa gli eccitamenti locali non provocano più che reazioni locali e circoscritte, per stimolazione diretta dei muscoli e nervi motori.

Il secondo effetto tossico si dirige sull'eccitabilità del cuore di cui rallenta e indebolisce progressivamente i movimenti finché giunge, dopo parecchie ore, ad arrestarli del tutto. Il rilasciamento completo dei muscoli dell'animale che si osserva durante gli effetti descritti nel paragrafo precedente deve in parte dipendere dalla depressione cospicua delle azioni del cuore che si ha quando gli effetti tossici hanno raggiunto un forte sviluppo.

L'azione tossica sui nervi di moto della vita di relazione è un effetto posteriore o che almeno raggiunge la sua massima intensità dopo quello sul cuore. Infatti i nervi di moto conservano tuttora un certo grado di eccitabilità quando la eccitabilità cardiaca è spenta del tutto.

In seguito l'azione tossica si estende anche alla irritabilità o contrattilità muscolare.

Infatti col metodo dell'avvelenamento parziale si scorge che la contrattilità muscolare è perfettamente conservata nell'arto sottratto all'azione del veleno mentre nel resto del corpo è abolita completamente.

Il veleno dei lupini non riesce letale nelle rane che amministrate sotto la cute a dose piuttosto forte (1 cc. di decotto concentrato di *lupinus albus*, circa 8-10 milligrammi del solfato alcoloidico cristallizzato). La condizione più grave determinante la morte è certamente la paralisi dei nervi e centri sensori cerebro-spinali, prima ancora che sopraggiunga la paralisi cardiaca la quale d'altronde non basterebbe da sola a determinare la morte immediata dell'animale. È noto infatti che le rane possono vivere 3 o 4 giorni dopo aver subito l'estirpazione o la legatura del cuore. Tutto induce a credere però che nei mammiferi l'azione tossica determinante la morte, del veleno dei lupini, è l'azione sul cuore. Ma questa induzione merita una diretta conferma sperimentale.

C. C.

---

**CIRO BETTELLI — Studio chimico, esperienze fisiologiche, ed applicazioni cliniche sulla lupinina** (Bologna, 1881)

(Estratto)

---

L'autore fa un'esposizione delle proprietà che si sono attribuite dal volgo e dalla medicina ai semi di lupino bianco (*Lupinus albus* L.), ed un sunto di ciò che è stato detto e fatto sul principio amaro del lupino.

Cassola chiamò *lupinina* una materia amara ottenuta trattando la farina di lupino con alcool bollente svaporando l'alcool e scolorando il residuo con carbone animale. La indica come rimedio per le febbri intermittenti.

L'autore estrae il principio attivo dei semi di lupino che continua a chiamare *lupinina*, facendo bollire i lupini nell'acqua, concentrando il liquido, trattandolo in seguito con calce viva, filtrando ed evaporando ad estratto il liquido acquoso. Questo estratto ripigliato con alcool, e l'alcole svaporato, si aveva un residuo da cui l'etere estrae un principio



color giallo d'ambra, amarissimo, a reazione alcalina, solubilissimo in acqua, amorfo.

In esso i reattivi generali degli alcaloidi danno luogo alle seguenti reazioni:

Tannino: precipitato bianco fioccoso; cloruro d'oro: precipitato giallo cedrina con riduzione prontissima; cloruro di platino: precipitato giallo cedrina; acido picrico: precipitato giallo canario; bicloruro di mercurio: precipitato bianco abbondante; nitrato d'argento: precipitato bianco con riduzione; acido jodidrico jodurato: precipitato rosso abbondante ed amorfo. La sostanza fonde, bolle e si volatilizza completamente, brucia senza lasciar residuo, non ha azione riduttrice sul liquido di Fehling, la potassa solida a caldo ne sviluppa ammoniac.

Questa sostanza estratta dall'etere si può purificare precipitandola con acido tannico, sciogliendo il prodotto in alcool e trattando con acetato di piombo indi con acido solfidrico. L'acetato alcaloidico che ne risulta presenta tutte le reazioni degli alcaloidi. Coll'acido jodidrico jodurato dà un prodotto cristallino in ciuffi di rombi.

La lupinina ottenuta può purificarsi da benzina *leggera* (50°-90°) ed allora cristallizza in aghi uniti a ciuffo, solubilissimi in acqua a reazione fortissimamente alcalina, e trattata coi reattivi menzionati dà le stesse reazioni di sopra in modo più spiccato.

L'estrazione della lupinina fu anche fatta spostando la farina di lupino dal suo principio amaro per mezzo di alcool che poi fu svaporato, l'estratto alcolico fu ripreso con acqua acidulata di acido cloridrico che, dopo filtrazione, fu svaporata.

L'estratto acquoso fu ripreso con calce idrata e la pasta ottenuta, seccata e polverizzata, fu divisa in tre porzioni che furono rispettivamente trattate con etere, benzolina e cloroformio dai quali solventi si ebbe l'alcaloide.

L'acqua cloridrica sottrae l'alcaloide al cloroformio ed alla benzolina.

La potassa in eccesso lo estrae dalla soluzione cloridrica; dalla soluzione potassica trattando con cloroformio ed etere si ha l'alcaloide cristallizzato. Esso è in prismi romboidali bianchi, che si aggruppano a ciuffi arborescenti, è amaro, fonde, bolle, si volatilizza e brucia senza lasciare residuo. Coi reattivi generali fornisce le solite reazioni.

Dopo che esperienze fisiologiche sui conigli comprovarono che il principio amaro del lupino non è velenoso, il Dr. Montalti sperimentò l'azione terapeutica antifebrile del decotto di lupino sugli ammalati. Su quattro ammalati di febbri intermittenti palustri, ai quali fu propinato l'estratto alcolico dei semi di lupino, uno guarì subito, gli altri guarirono pure ma meno speditamente, ciò che incoraggia alla continuazione delle esperienze. L'alcaloide allo stato puro dovrebbe essere più attivo ed efficace. Il suddetto estratto non produsse poi effetti fisiologici apprezzabili; soltanto in due casi seguì qualche dolore gastrico intestinale.

Le esperienze fisiologiche erano rivolte a costatare che il principio amaro del lupino non è velenoso onde in seguito cominciare le esperienze cliniche sopra malati di febbri intermittenti. Esperienze fatte sui conigli anche a dosi rilevanti di lupinina non produssero danno alcuno notevole. Altre esperienze fatte sulle rane produssero effetti opposti, le rane subivano prima uno stato di prostrazione generale ed indi morivano.

L'autore dice che questa pubblicazione, sul principio amaro del lupino, serve per prender data e che ha ancora in mano altri fatti chimici importanti e continuerà ancora il corso delle sue esperienze che pubblicherà in seguito.

C. C.

**Dr. DONATO TOMMASI.** — Osservazioni sulla nota dei signori Bartoli e Papasogli intitolata: Sintesi di varj acidi organici.

(Estratto dalla Rivista Scientifico-Industriale, Firenze, 1881).

Il Dr. Tommasi a proposito della nota dei Dottori Bartoli e Papasogli, della quale abbiamo precedentemente dato un estratto (V. p. 236) dice che egli sin dal 1878 sottoponendo alla elettrolisi il cloruro ferrico fuso ed impiegando elettrodi di carbone aveva osservato: 1.° che l'elettrodo positivo viene fortemente attaccato; 2.° che si svolge punto o poco cloro; 3.° che il carbone si combina al cloro formando probabilmente un cloruro; 4.° che nel cloruro ferrico si depone una polvere nera insolubile nell'acqua. Non potè però pubblicare questi risultati per ragioni indipendenti dalla sua volontà.

**Dr. F. ROSSI** — Estrazione dell'alcool dalle carrubbe.

(Estratto dall'Annuario della R. Scuola superiore di agricoltura in Portici. Vol. II, 1880)

L'autore ha fatto esperienze in piccolo e saggi industriali, che ha potuto effettuare nella fabbrica di alcool del sig. Giuseppe Jesu, in San Giovanni a Teduccio.

In un primo tentativo la carrubba fu tagliata in piccoli pezzi, vi fu aggiunto del lievito di birra, nella proporzione del 10 %, e tanta acqua da coprire sufficientemente la massa. Impiegando sempre 200 gr. di carrubba, il Dr. Rossi fece quattro saggi e potè constatare che, per una temperatura tra i 29° e i 30°, temperatura estiva, la fermentazione non deve oltrepassare il terzo giorno, altrimenti la quantità di alcool diminuisce sempre più.

Ritenendo però che il 21,75 % di alcool, media delle due esperienze ove la fermentazione durò tre giorni, fosse inferiore a quella che la carrubba avrebbe dovuto dare in rispetto alla quantità di zucchero che contiene, l'autore modificò il metodo, nel senso che, pestata la carrubba e

aggiuntavi l'acqua la fece cuocere, quindi aggiunse ancora tanta acqua da portare la temperatura a 28° e vi pose del lievito di birra, 10 %

In questo modo fece sei saggi, adoperando in ognuno da 400 a 500 grammi di sostanza, e ne dedusse, che, con temperatura estiva, la produzione più abbondante di alcool si ha dopo tre giorni di fermentazione. Tale produzione sarebbe del 25 %.

La prova industriale fu fatta coprendo di acqua le carrubbe frantumate, facendole cuocere col vapor d'acqua e quindi aggiungendo tanta acqua da portare il liquido a 8° del *pesa sciropo*. La massa raffreddata, addizionata di lievito di birra, nella proporzione di 10 di lievito per 90 parti di mosto, venne introdotta in un tino a fermentazione e mantenuta, per 4 giorni circa, alla temperatura di 28-29°.

Si ottengono così kgr. 24,70 di alcoole da un quintale di carrubba, mentre secondo i dati forniti dal sig. Jesu, da un quintale di granone si ottengono 24 a 25 kgr. di alcool anidro.

L'autore chiude la sua memoria augurandosi che le carrubbe sostituiscono il mais, che costa di più, nella fabbricazione dell'alcool; e nota che il prezzo delle carrubbe si manterrà, probabilmente, sempre inferiore a quello del mais, perchè è facile la sua produzione in molte località dell'Italia meridionale ed insulare, presentemente incolte. S. S.

#### Dr. F. ROSSI — Sulla determinazione dell'acido fosforico nel guano di pesci.

(Estratto dall'Annuario della R. Scuola Superiore di Agricoltura in Portici vol. II, 1880).

L'autore dà i risultati delle analisi di alcuni residui di pesce che a Napoli sono usati per concime. Costano principalmente di sardine avariate.

		1 <sup>a</sup> analisi	2 <sup>a</sup> analisi		media
	Acqua . . . . .	10,50	11,00		11,75
Materia organ.	{ Azoto . . . . .	7,66	8,04	{	7,85
	{ Olio . . . . .	13,00	12,75		12,87
	{ Sostanza non dosata	50,54	50,23		50,39
					71,11
Cenere	{ Fosfato tricalcico. .	12,737	13,384	{	13,575
	{ Calce . . . . .	0,179	0,102		0,140
	{ Potassa . . . . .	0,123	0,167		0,145
	{ Soda . . . . .	1,347	1,043		1,195
	{ Sabbia e silicati insol.	1,822	1,567		1,694
	{ Sostanze non dosate	1,092	1,717		1,406
		100,00	100,00		100,00

100 parti di cenere sarebbero composte nel modo seguente :

	1 <sup>a</sup> analisi	2 <sup>a</sup> analisi	media
Fosfato tricalcico. . . . .	75,07	74,440	74,755
Calce . . . . .	0,98	1,125	1,052
Potassa . . . . .	0,67	0,932	0,801
Soda . . . . .	7,36	5,803	6,581
Sabbia e silicati insolubili	9,96	8,720	9,340
Sostanze non dosate . .	5,94	8,98	7,471
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

La determinazione dell'acido fosforico fu fatta col metodo di Dietzel e Kressner (1). Questi dimostrano, come, nel guano di pesce, il fosforo oltre a trovarsi sotto forma di fosfato tricalcico, vi esiste pure in combinazione organica; quando si effettua l'incenerimento, una parte del fosfato organico viene perduto sotto forma volatile. Bisogna quindi invece d'incenerire, distruggere la sostanza organica, per mezzo di un potente ossidante, onde impedire il volatilizzamento del fosforo organico e fare invece passare tutto il fosforo allo stato di acido fosforico, che si può dosare con i soliti metodi.

Dietzell e Kressner ossidarono il guano fondendolo con nitrato sodico; il Dr. Rossi usa il metodo di Fresenius, di bollire, cioè, la sostanza con acido nitrico concentrato, filtrare e nel filtrato dosare il fosforo con il molibdato ammonico e con gli altri processi usati.

In tre saggi comparativi coi due metodi l'autore ha avuto i seguenti risultati:

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % dosato dopo avere incenerito la sostanza		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% di guano) dosato sciogliendo tutta la sostanza nell'acido nitrico	
1° Saggio	6,333	gr.	8,045
2°    "	6,177	"	8,106
3°    "	6,460	"	8,430

Queste differenze abbastanza notevoli provano che si perde coll'incenerimento 0,800 circa di fosforo per 100 di guano, e provano pure che se si vuol valutare con precisione il valore agrario e commerciale dei residui di pesci, è necessario che il dosamento del fosforo si faccia col metodo indicato dai due chimici tedeschi.

S. S.

(1) Fresenius, *Zeitschrift für analyt. Chemie*, 1879, p. 225.

**Dr. PEDRO N. ARATA — Studio chimico della *Persea lingue* e del suo tannino.**

(Anales de la Sociedad Científica Argentina t. X, p. 193)

L'A. comincia col dare i risultati dell'analisi immediata della corteccia delle *Persea lingue*, la cui composizione riassume nel seguente quadro:

Acqua . . . . .	2,526
Principii solubili nell'etere: resina, essenze e piccole porzioni di tannino . . . . .	17,714
Principii solubili nell'alcool: tannino . . . . .	24,630
Principio solubile nell' acqua : sostanze proteiche, gomma zucchero . . . . .	14,551
Principii solubili nell' acqua con HCl: ossalato calcico . . . . .	2,629
Legnoso etc. e perdita . . . . .	37,950
	<hr/>
	100,000

Il tannino del *lingue*, sul quale specialmente l'autore ferma la sua attenzione, si presenta allo stato di una materia polverulenta di colore bianco roseo che per esposizione prolungata all' aria diventa rosso intenso. La sua densità è di 1,352 a 1°.

L'analisi di esso conduce alla formola  $C_{17}H_{17}O_9$  che richiede per 100:

$$C = 55,78; H = 4,65$$

La media di tre sperienze ha dato

$$C = 55,79; H = 4,83$$

Sottomesso alla distillazione secca, il tannino del *lingue* dà *pirocatechina*.

Trattando con acido nitrico concentrato dà *acido ossalico* e *acido picrico*.

Bollito con potassa dà *floroglucina* e molto probabilmente acido *protocatechico*.

Dalle esperienze del Dr. Arata si deduce che il tannino del *lingue* è somigliante a quello del *quebraco colorato* e ai diversi tannini del *cachou*, del *gambir*, del *kino* ecc.

Ammettendo la teoria di Loewe e Etti per gli acidi catechitannico e chinotannico, risulterebbe che questi tannini possono essere considerati come anidridi della catechina e della chinoina.

Partendo da queste idee teoriche, l'autore ha tentato di estrarre la

*catechina* dal *lingue*, la quale per perdita di acqua deve formare il tannino del *lingue*.

Con questo intendimento, il decotto acquoso privato dal tannino coll'acetato di piombo, fu trattato con sottoacetato di piombo. Si formò un precipitato bianco che lavato con acqua, trattato con  $H_2S$  e liberato poscia dal solfuro di piombo per filtrazione, fu svaporato a b. m. evitando il contatto dell'aria.

Non si ottenne materia cristallina, ma una sostanza gommosa, che per disseccamento si ridusse in polvere la quale somiglia, per i caratteri fisici, al tannino del *lingue*, ma che ne differisce per le reazioni chimiche.

Quantunque lo stato impuro della sostanza, non abbia permesso all'autore di farne l'analisi, pure egli non crede avventurata l'opinione di considerare tale sostanza come la *catechina del lingue*.

Così il *tannino del lingue* sarebbe un'anidride della catechina in parola.

S. S.

---

**Dr. PEDRO N. ARATA — Sulla pretesa identità della Paitina con l'Aspidospermina.**

---

(Anales de la Sociedad Científica Argentina, t. X, 1880)

L'autore contradice il Dr. Wulfberg il quale ha tentato di dimostrare ultimamente, che la corteccia della *china bianca di Paita* è una specie di *Aspidosperma*, e che la *Paitina* della prima è identica alla *Aspidospermina* o alcaloide del *Quebracho* bianco.

L'autore compara le proprietà dei due alcaloidi, trascrivendo il quadro seguente :

**PAITINA**

**ASPIDOSPERMINA**

Prismi con 1 mol.  $H_2O$ .

Cristalli bianchi prismatici brillanti.

Facilmente solubile in etere, benzina, cloroformio, etere di petrolio e alcool.

Si scioglie in 48 parti di alcoole e in 106 di etere. Insolubile nell'etere del petrolio.

Poco solubile in acqua, fonde a  $156^\circ$ .

Nell'acqua 1 in 6000.  
Fonde a  $205-206^\circ$ .

Scaldata al di là del suo punto di fusione distilla un liquido odoroso restando un residuo di carbone.

Scaldata al di là del suo punto di fusione, si scompone parzialmente e manda un odore che provoca lo sternuto e rassomiglia a quello della acroleina.

Scaldato con calce sodata, si su-

Scaldato con un alcali si mani-

## PAITINA

blima una sostanza priva di azoto che è la *Paitona*, la quale si condensa in lamine ed aghi incolori, facilmente solubili in alcool ed etere, e neutri.

L'acqua precipita in copia la materia, dalla sua soluzione alcolica.

L'acido nitrico concentrato dissolve la paitina in un liquido quasi incolore che si converte in rosso e infine in giallo.

Non si colora col percloruro di ferro nè coll'acido solforico concentrato.

Col cloruro mercurico dà precipitato giallo amorfo.

Col cloruro d'oro, precipitato color porpora: il liquido è similmente colorato in porpora.

Il cloridrato, idrato e nitrato di paitina sono cristallizzabili; il solfato, cromato ossalato e nitropicrato non lo sono.

## ASPIDOSPERMINA

resta il colore delle basi della piridina e della chinoleina.

L'acido nitrico produce istantaneamente una colorazione rosso violetta persistente.

L'acido solforico produce nelle soluzioni di aspidospermina una colorazione rosso vinosa che sparisce in capo a qualche ora.

Col cloruro di mercurio dà un precipitato in fiocchi bianchi.

Col cloruro d'oro, colorazione azzurra intensa.

Non si possono ottenere sali cristallizzabili.

Anche le analisi fatte dal Dr. Wulfberg mostrano, secondo l'autore, che la identità dei due corpi non è sostenibile. Il Dr. Wulfberg suppone che Fraude, il quale studiò la Aspidospermina, non abbia seccato la sostanza per farle perdere una molecola d'acqua che, senza fondamento, Wulfberg vuole attribuirle; ma, anche calcolata questa molecola di acqua le analisi dei due autori non corrispondono affatto.

Media delle analisi  
di Fraude per la aspidospermina

C	74,38
H	8,46
Az	8,26
O	8,71

Paitina (aggregandole  
una mol. d'acqua come fa  
il Dr. Wulfberg)

74,56
7,66
8,28
9,47

Il cloroplatinato di paitina contiene poi 18,73 % di platino, mentre quello di aspidospermina ne contiene, secondo Fraude, 17,45 %.

Tutto ciò basta, secondo l'A., per stabilire una differenza tra la paitina e la aspidospermina.

S. S.

**Dr. MICHELE GIUNTI – Del guano dei pipistrelli e specialmente di quello esistente in una grotta in Sant'Agata d'Esaro.**

(Annuario della R. Scuola Superiore di Agricoltura in Portici  
Anno II, 1880)

Il guano dei pipistrelli, che altra volta fu detto guano di Sardegna, perchè i primi campioni di esso furono trovati nell'isola di Sardegna, si riscontra in molti siti. In questa memoria l'autore si occupa di un deposito del detto guano trovato in Calabria.

Il detto guano non ha nè colore nè struttura, nè composizione chimica costante; si caratterizza dalla presenza di resti d'insetti di cui si cibano i pipistrelli, e dalla costante presenza di acido nitrico. Esso si trova nella grotta ove albergano i suoi produttori e se ne riscontra in tutte le parti del mondo ed in quantità più o meno rilevata (sino a 20000 tonnellate in una grotta del Texas)

L'autore osserva che la composizione chimica di questo guano si modifica colla sua età, e nel vecchio si riscontra minor quantità di sostanza organica ed azoto ed invece più alcali e fosfati. Riporta in seguito alcune analisi del guano di varii depositi fatte da diversi autori.

L'autore si è recato egli stesso nella grotta in vicinanza di Sant'Agata d'Esaro e vi ha raccolto un campione di guano che disseccò all'aria e polverizzò e di cui fece in seguito analisi che qui si riporta :

GUANO DI PIPISTRELLI  
*Proveniente da Sant'Agata d'Esaro (Calabria Citra)*

Umidità (a 100°) 10,32

Sostanza organica 42,83

Cenere . . . .	46,85	( Sabbia . . . . .	74,77
		( a) $\text{Ph}_2\text{O}_5$ in comb. insolubili . . .	6,07
		( b) Idem in comb. solubili . . .	0,06
		Ossido di potassio . . . . .	0,99
		" di rame . . . . .	0,81
Totale	100,00	( Sostanze indeterminate . . . . .	17,30

Totale 100,00

Azoto in 100 parti	{	Allo stato di nitrati . . . . .	0,017	{	a) Corrispondente a 13,25
		" di sali ammoniacali e sost. organiche . . . . .	3,497		b) " a 0,16 di fosfato sodico.
		Totale	3,514		

L'autore conchiude dicendo che dall'analisi su esposta si vede es-



sere questo guano un concime abbastanza ricco; e che dippiù contiene le sostanze fertilizzanti nelle proporzioni approssimativamente opportune alla cultura del frumento. Contenendo inoltre delle sostanze organiche difficilmente decomponibili, i terreni, a cui dal concime venisse somministrato, ne sentirebbero il beneficio anche negli anni successivi. L'autore non trova giustificabile la negligenza di non servirsi di un ottimo concime il cui deposito trovasi quasi nei nostri campi stessi, egli aggiunge ancora, che tali depositi, l'esperienza ha dimostrato che non si trovano isolati e che perciò converrebbe con molta probabilità di esito felice imprendere la ricerca di siffatti depositi nei luoghi e nelle provincie circostanti Sant'Agata d'Esaro i cui abitanti potrebbero già cominciare dall'utilizzare quello rinvenuto.

C. C.

---

**ITALO GIGLIOLI. — Sulle svolgimento d'idrogeno arsenicale dalle muffe cresciute in presenza di sostanze arsenicali.**

---

(Annuario della R Scuola Superiore d'Agricoltura di Portici  
Vol. II, anno 1880)

L'autore comincia la sua memoria col citare numerose esperienze tendenti a dimostrare lo svolgimento d'idrogeno durante la vegetazione delle piante inferiori, connesso o no all'attività vitale di organismi speciali, e se l'idrogeno in questo caso si comporti come fosse allo stato nascente. Passa in rassegna i lavori del Selmi, sull'idrogeno nascente nelle muffe, quelli del Pollacci, del Missaghi, di Meyer, sulla fermentazione alcolica, di Miquèl etc. e descrive quindi una serie di esperienze nelle quali egli tratta una sola parte dell'esteso lavoro del Selmi, se cioè dalle muffe mescolate ad anidride arseniosa o ad arseniti si sviluppino dei gas arsenicali. Nella prima esperienza si serve di pane ricoperto di muffe, che dispone entro un cilindro di vetro, attraverso il quale per mezzo di un aspiratore fa passare una lenta corrente di aria, la quale lavata prima e filtrata per cotone fa in seguito gorgogliare in una soluzione concentrata di nitrato di argento, quindi nuovamente gorgogliare per acqua distillata.

In questa esperienza che durò due mesi l'autore non osservò nessuna riduzione nella soluzione di nitrato di argento, nè trovò arsenico nella soluzione stessa e nelle acque di lavaggio.

Variò in seguito le condizioni dell'esperienza, operando ora con soluzione di cloruro d'oro invece di nitrato di argento, ora sostituendo al pane ammuffito un liquido ricoperto di un velo di muffa, ora facendo passare il gas attraverso un lungo tubo di vetro infusibile, strozzato in un punto, sotto il quale poneva una lampada per far sì che la presenza di idrogeno arseniato si svelasse mercé il sublimato bianco di anidride arseniosa. Ma in nessun caso poté constatare la presenza dell'arsenico nell'aria che passava sulle muffe, tranne che in un solo, in cui nelle soluzioni argentiche, previamente precipitate con acido cloridrico, ha po-

tuto constatare piccolissime quantità di arsenico, il quale con molta probabilità trovavasi allo stato di idrogeno arseniato, avendo l'autore in quella tale esperienza notato una leggiera riduzione nella soluzione di nitrato di argento.

L'esperienze durarono circa 8 mesi, e portarono l'autore alla conclusione, che dalle muffe mescolate ad acido arsenioso non si svolgono quasi mai dei gas arsenicali, contrariamente all'opinione del Selmi.

Inoltre l'autore mettendo in relazione questo risultato col fatto importante da lui osservato, che cioè le muffe sole danno un brutto aspetto al pane che n'è ricoperto, il quale diventa fetido ed emana dell'idrogeno solforato, mentre che le muffe mescolate ad arsenico, oltre che sono più rigogliose, non danno al pane quell'aspetto putrido nè gli fanno sviluppare dell'idrogeno solforato, inclina a credere che nel caso in cui le muffe vengono mescolate ad arsenico non si sviluppi idrogeno arsenicale perchè, forse, quelle condizioni non sono favorevoli alla vita di quegli organismi che hanno la facoltà di sviluppare l'idrogeno.

Per lo stesso risultato l'autore si crede autorizzato a pronunziarsi in favore dell'opinione del Forster che attribuisce il potere tossico degli ambienti tappezzati con carte verdi (di Scheele o di Schweinfurt) al distacco di particelle solide dal colore secco, di fronte all'altra opinione del Selmi, e di altri, i quali credono che l'aria umida sviluppando muffe sui parati, queste diano origine ad emanazioni arsenicali gassose. F. C.

**Dr. NICHELE GIUNTI — Alcuni metodi di analisi quantitativa del latte—Saggi comparativi.**

(Estratto dall'Annuario della Scuola Superiore di Agricoltura  
in Portici Vol. II, 1880)

L'autore avendo eseguito un'analisi di latte col metodo di Adam ha trovato che in esso vi sono delle cause di errore relative alla separazione di vari liquidi, ed alla determinazione del lattoso che si fa in presenza di albumina che influisce sul liquido cupro-potassico, ed inoltre che l'analisi non può portarsi a compimento in un'ora e mezza, come asserisce l'Adam.

Si è allora rivolto ad altri metodi tra i tanti che sono proposti per il latte, e volendo imprendere uno studio comparativo osserva che essi possono ridursi a 4 tipi principali, e quindi saggia la medesima qualità di latte con un metodo di ciascuno di questi tipi.

I metodi prescelti furono quelli d'Adam (1), Quevenne (2), Haidlen (3) e Grandeau (4); ed il latte fu preso dal deposito governativo di animali mi-

(1) *Comp. Rend.*, t. LXXXVII, p. 290 e 358.

(2) *Quevenne e Bouchardat, Du Saint. Paris*, 1857.

(3) *Jur. de Chem. e de Phar.* 111, p. 470.

(4) *Grasden, Traité d'analyse des matière agricoles. Paris*, 1477, p. 417.

gliorativi annesso alla scuola di Portici e perciò dal miscuglio del latte di vacche di varie razze estere.

L'autore ha praticato l'analisi con i quattro metodi sopra latte spremuto il 10 marzo e le ha ripetute (meno che con quello d'Adam) sopra latte spremuto il 13 aprile.

Egli ha ancora fatto due analisi con ciascuno dei quattro metodi sul medesimo campione di latte, per provare se lo stesso metodo, ripetuto sul medesimo campione, avesse dato risultati sufficientemente approssimati.

L'autore, che sul metodo di Adam si è già pronunziato nel principio della presente nota fa le seguenti considerazioni sugli altri tre metodi, cioè: dice che il metodo di Quevenne funziona abbastanza bene specialmente se l'estrazione del burro si fa con un apparecchio automatico per evitare travasi della sostanza, e stima preferibile di dosarvi il lattoso col liquido di Fehling. Rileva un difetto inevitabile nel dosamento della caseina.

Per il metodo di Haidlen verifica anche lui l'appunto dello Knop che si perde molto tempo nel disseccamento del miscuglio della sostanza col gesso. Per il dosamento del lattoso e della caseina presenta le stesse imperfezioni del metodo di Quevenne ma vi si possono però più facilmente evitare le perdite.

Per il metodo di Grandeau dice che evita molti inconvenienti che si verificano negli altri, ma che forse non è bene il determinare separatamente l'albumina visti i suoi intimi rapporti non ancora ben noti colla caseina, e che, pur essendo il più lungo degli altri metodi, è nondimeno il metodo che egli preferirebbe con qualche modificazione.

Finalmente l'autore partendo da alcune sue considerazioni e da alcune osservazioni sui metodi precedenti ha immaginato un metodo di analisi del latte con un apposito apparecchio a disseccamento. In pratica questo metodo avendogli però fornito risultati cattivi per la determinazione di alcuni principii ed il difetto non provenendo dall'apparecchio l'autore si riserva di correggerlo.

C. C.

## RIVISTA DEI LAVORI DI CHIMICA

PUBBLICATI IN ITALIA

Atti della R. Accademia dei Lincei.

Transunti — Vol. 4°, 1879-1880.

**Breve notizia sull'acido cimencarbonico; di E. Paternò e P. Spica,**  
p. 21. V. Gazz. chim. Vol. IX, p. 400.

**Analisi chimica del solfato sodico naturale di Sicilia; di E. Paternò**  
p. 22.

Il Prof. Paternò dà l'analisi di un campione di solfato sodico tratto

da una grossa vena recentemente scoperta nel Comune di Montedoro (contrada Bompensieri). Esso contiene 10 mol. di acqua di cristallizzazione, come il cristallizzato dall'acqua ed è il più puro dei sali di Glauber naturali finora analizzati; compreso quello che si estrae da Gnipueza nella Spagna e che contiene piccole quantità di calce e di magnesia.

**Ricerca sui prodotti di ossidazione dei derivati alcolici del timol naturale e del sintetico; di E. Paternò e F. Canzoneri, p. 22. V. Gazz. chim. Vol IX, p. 455.**

**Sul cimene dell'alcool cuminico; di E. Paternò e P. Spica, p. 17**

**Sulla forma cristallina del nitrosotimol, dell'acido lapacico e dell'acido cuminico; di R. Panebianco, p. 40. V. Gazz. chim. Vol. X, p. 78.**

**Sull'eufotide dell'isola di Elba; di A. Cossa, p. 43.**

L'autore ne descrive le proprietà fisiche, e dà, pesi specifici e le analisi quantitative di due componenti un campione di roccia eufotidica: diallaggio e feldespat. Le analisi fornirono rispettivamente i seguenti numeri:

	Diallaggio	Feldespat
SiO <sub>2</sub>	49,603	50,628
CO	20,336	11,002
MgO	16,494	traccie
FeO	6,730	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1,410
Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5,051	29,987
Cr <sub>2</sub> O	0,552	—
MnO	traccie	—
Na <sub>2</sub> O	—	4,767
K <sub>2</sub> O	—	0,227
H <sub>2</sub> O	1,486	0,989
	<hr/> 100,252	<hr/> 99,010

**Sulla composizione chimica dei campioni di serpentino della Toscana; di A. Cossa, p. 73.**

Questi campioni vennero raccolti nelle seguenti località:

1. Calagrande, Monte Argentaro, Provincia di Grosseto; 2. Paese di Gabbro (Livorno); 3. Rio Marina (Isola d'Elba); Rio Alto (idem); 5. Longone (idem); 6. Portoferraio (idem).

Dagli studii fatti dall'autore risulta che questi serpentini, da alcuni geologi chiamati diallaggici, hanno tutti i caratteri fisici e chimici della bastite.

Le analisi quantitative gli fornirono i seguenti risultati.

**Sul tungstato neutro di cerio; di A. Cossa e Zecchini, p. 121. V. Gazz. chim. t. X, p. 225.**

**Sulle incrostazioni gialle della lava vesuviana del 1631; di A. Scacchi, p. 150.**

**Nota sulla bromocanfora; di R. Schiff, p. 141.**

**Notizia sui costituenti chimici dello *Stereocaulon vesuvianum*; di E. Paternò, p. 152. V. Gazz. chim. Vol. X, p. 157.**

**Sopra alcune nuove reazioni della guanina; di S. Capranica, p. 153.**

L'autore espone tre nuove reazioni caratteristiche della guanina.

Esse avvengono: coll'acido picrico, col bicromato potassico, col ferriciauro potassico.

**Sopra un polviscolo meteorico, contenente abbondante quantità di ferro metallico, piovuto a Catania la notte del 29 al 30 marzo; di O. Silvestri, p. 165.**

Il polviscolo analizzato dall'autore è caduto nelle stesse condizioni atmosferiche citate nella memoria sull'analisi di un polviscolo simile pubblicata dall'autore istesso nel 1877. Aveva inoltre la stessa apparenza (una polvere fina giallo rossastra) del primo, però oltre a contenere le solite particelle, silicee, calcaree ed argillose, l'autore poté constatare in essa una quantità non indifferente di granelli di ferro metallici. Esso ha il peso specif. di 2,29, e trattato con acido cloridrico diluito vi si discioglie per una quarta parte circa.

Inoltre l'autore vi ha ritrovato delle piccole quantità di nichelio e del  $\text{Ph}_2\text{O}_5$  nella proporzione di 0,1456 per 100.

Ciò che ha una certa importanza ravvicinando sempre più la origine delle polveri meteoriche a quella delle meteoriti.

**Nota sulla bromocanfora; di R. Schiff, p. 167.**

**Nota sulla etilnaftalina; di G. Carnelutti, p. 169, V. Gazz. chim. t. X, pag. 388.**

**Sul fenol derivato dall'acido santónico; di S. Cannizzaro e G. Carnelutti, p. 171.**

Gli autori dimostrano che il fenol  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$  ottenuto dall'acido santonoso e dell'isosantonoso per fusione con barite è il dimetilnaftol contenente i due metili negli stessi posti relativi che occupano i due atomi di bromo nella dibromonaftalina di Glaser fondente a  $80^\circ\text{--}81^\circ$ . Infatti per distillazione colla polvere di zinco di questo fenolo, ottengono un liquido che purificato bolle a  $262^\circ\text{--}264^\circ$ , che per l'analisi e per reazioni caratteristiche riconoscono per dimetilnaftol e ch'è identico a quello ottenuto partendo dal dibromonaftol fus. a  $80\text{--}81^\circ$ , per l'azione del sodio e del  $\text{JCH}_3$ .

**Ricerche sopra alcuni derivati del timol naturale e del sintetico; di E. Paternò e F. Canzoneri, p. 219. V. Gazz. chim. Vol. X, p. 233.**

**Analisi di un'augite del Lazio; di A. Piccini, p. 224**

**Ricerche chimiche sulle lave di Montecampatri, del Tuscolo di Villa Lancellutti e di Montepila; di F. Mauro, p. 226.**

**Sulla diffusione dei metalli della cerite; di A. Cossa, p. 132. Gazz. chim. t. X, p. 37, 465.**

**Sul tungstato di didimio; di A. Cossa, p. 233. Gazz. chim. t. X, p. 467.**

**Sopra un granato verde di Val Malenco; di A. Cossa, p. 231.**

F. C.

---

#### Atti della R. Accademia dei Lincei.

Memorie. Vol. IV, 1879-80.

---

**Dell'influenza di alcuni sali nello accelerare o ritardare la reazione fra lo zinco e l'acido solforico; di F. Selmi, p. 36.**

In questa memoria l'autore fa conoscere i risultati delle sperienze da lui istituite per dimostrare che (come già aveva provato per il fosforo,

l'idrogeno fosforato, l'acido solfidrico e il cloruro ferroso) il solfato di magnesia, quello di manganese e il solfato ferroso accelerano la reazione fra lo zinco e l'acido solforico; mentre i solfati di allumina, di potassa e di soda la ritardano.

L'autore non saprebbe per ora dire quale sia la causa dell'acceleramento, solamente prova che questa causa non può essere la medesima che trovò pel fosforo e per l'idrogeno fosforato, cioè la formazione di un velamento della sostanza aggiunta che si deponga sulla superficie dello zinco e vi rimanga aderente, e fa notare che i sali isomorfi col solfato di zinco affrettano, mentre fanno l'opposto quelli che non gli sono isomorfi.

**Studio cristallografico di alcuni corpi della serie aromatica, preparati dal prof. Koerner; di G. La Valle, (V. Gazz. ch., vol X, p. 1) p. 43.**

**Alcaloidi venefici e sostanza amiloide dell'albumina in putrefazione; di F. Selmi, p. 75.**

L'autore riproduce in questa memoria, dando però tutti i dettagli, quanto è pubblicato nella Gazzetta chimica, vol. IX, p. 35; e riferisce i risultati delle indagini fatte sopra i prodotti della putrefazione dell'albumina fuori del contatto dell'aria.

Eccoli:

Sublimazione, durante il processo putrefattivo, di una materia cristallina simile a quella avuta nella putrefazione col concorso dell'aria dopo un certo tempo.

L'etere acido estrasse una sostanza insolubile nell'acqua, di odore non gradevole ma non cadaverico, per azione di blando calore s'imbrunì e diventò peciosa.

L'alcool precipitò un coagulo bianco formato in parte di materia albuminosa ed in parte di una sostanza amiloide somigliante alquanto al glicogeno nei suoi comportamenti. Né il coagulo né il liquido contenevano glucoso.

L'acetato basico di piombo ingenerò nel liquido un precipitato piombico contenente un acido che possedeva l'odore dell'acido acetico.

L'acido carbonico, fatto prendere dopo, fornì un secondo precipitato piombico, che poi spiombato lasciò un residuo acido e non cristallizzabile.

L'acido solforico determinò un terzo precipitato piombico accompagnato dal solfato di un primo alcaloide.

L'alcool assoluto, aggiunto al liquido spiombato e inacidito con  $\text{SH}_2\text{O}_4$ , fece deporre un misto di solfato di ammonio e di solfato del primo alcaloide. Questo primo alcaloide era venefico in alto grado, e agiva come l'aconitina.

L'etere sopraggiunto al liquido alcoolico produsse un nuovo precipitato contenente solfato di ammonio, un po' di solfato del primo alcaloide, ed il solfato di un secondo alcaloide.

Di basi volatili riscontrate immediatamente non si trovò che ammoniac.

Il precipitato dei solfati fatto deporre dall'etere, quando fu sciolto in acqua e ripreso a poco a poco con alcool si divise in due strati, uno dei quali più denso, perfettamente liquido, di un giallo bruno e che in contatto di un alcali svolgeva dapprima odore di ammoniac a cui sus-

seguiva quello della conina: cogli ossidanti l'odore della conina si renderà più acuto.

Il misto trattato col bicromato e l'acido solforico per formare la conina, trattato con soda e poi esaurito con etere cedeva ammoniacca e la base coninica; ma lasciato a sè ripreso con etere, colorava questo di giallo verdiccio, e gli cedeva un alcaloide di sapore amarognolo pungente di odore simile a quello di certe ptomaine.

L'ultimo residuo fornito dal liquido d'onde l'alcool e l'etere avevano precipitato i solfati degli alcaloidi, reagendo cogli ossidanti svolgeva odore di fiori di bianco spino come fa l'atropina.

**Nuovo processo d'imbiancamento delle fibre tessili vegetali e animali e in ispecial modo delle lavature meccaniche; di P. E. Alessandri, pag. 89.**

S. S.

### **Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino.**

Vol. XV, anno 1880 fasc. 1° e 2°.

**Sui cristalli microscopici di rutilo contenuti in una eclogite di Val Toumanchi; di A. Cossa, p. 21.**

L'autore da una roccia che raccolse allo estremo nord della valle alle falde del versante italiano di monte Cervino, il cui elemento principale è un minerale azzurro identico alla Gastaldite, separò, col metodo di Fouquet, una sufficiente quantità di una polvere cristallina di colore giallo-bruno, che esaminata al microscopio risultò formata da cristallini birifrangenti i quali nella luce polarizzata presentano i caratteri di una sostanza *dimetrica*.

Da accurate indagini chimiche l'autore ha dedotto che questi cristalli sono di rutilo.

**Sull'assorbimento dei gas nei liquidi e in particolare sulla legge dell'Henry; di Naccari e Pagliani, (V. Gazz. Chim. Vol. X, p. 119), p. 271.**

S. S.

### **Atti del Reale Istituto Veneto.**

Serie 5ª, t. VI, 1879-1880.

**Sopra alcuni eteri benzilici; di Del Zanna G. ed I. Guareschi.**

Sono descritti in questa nota alcuni eteri benzilici preparati col metodo di Wurtz, cioè facendo reagire coi sali di argento i bromuri.

Il *succinato di benzile* è cristallizzato in lamelle bianche splendenti, untuose al tatto. Fonde a  $41^{\circ},5-42^{\circ},5$ ; più pesante dell'acqua. Si scioglie nel cloroformio, benzina, ecc. e nell'acqua, dalla quale si depona, dopo un certo tempo, in begli aghi incolori.

L'*adipato di benzile* è liquido di odore aggradevole. Si scompone per distillazione.

È più pesante dell'acqua.

L'*ippurato di benzile* è cristallizzato in aghi sottili bianchissimi, fusibili a  $85^{\circ},5-86^{\circ}$ . Fornisce coll'acido nitrico anche aldeide benzoica.

Il *succinato di isoamile* è liquido incoloro, di sapore sgradevole e di odore di muschio. Bolle a  $289^{\circ},9$  non corretto.

**La diffusione e lo stato fisiologico del rame nell'organismo animale ecc.; di G. Bizio**, p. 433. (V. Gazz. chim. Vol. X, p. 149.)

**Sulla dilatazione termica del sodio allo stato solido; del Dr. G. De Lucchi**, p. 445.

L'autore ha usato per le sue ricerche il metodo idrastatico; dalle sue sperienze risulta che la dilatazione termica del sodio è notevole: che essa aumenta rapidamente coll'aumentare della temperatura.

Il coefficiente di dilatazione vero a  $0^{\circ}$  è  $0,00014178$ ; a  $80^{\circ}$   $0,00036360$ .

**Seconda nota sulla polvere insetticida, data dai fiori del Chrysanthemum cinerariaefolium Trev.; di G. Dal Sie**, p. 473.

**Sui cumofenoli; di P. Spica**, p. 647.

**Sui solfacidi del cimene; di P. Spica**, p. 659.

**Considerazioni sul veneficio cagionato da sostanze vegetali. Parte I, P. Ziliotto**, p. 668.

**Proprietà termiche notevoli di alcuni ioduri doppi; di M. Bellotti e R. Romanese**, p. 1051.

Gli A. studiano le proprietà termiche del precipitato giallo che si ottiene mescolando due soluzioni di nitrato di argento e di ioduro doppio di mercurio e potassio e di quello rosso ottenuto versando una soluzione di solfato di rame e di anidride solforosa in una soluzione calda di ioduro doppio di mercurio e potassio.

Il Meusel aveva osservato che il primo di questi precipitati, scaldato leggermente sotto acqua, passa dal color giallo al rosso; il secondo, col riscaldamento fino a  $70^{\circ}$ , passa dal rosso vermiciglio a un colore cioccolato molto scuro. Col raffreddamento i due precipitati tornano al colore primitivo.

Secondo il Meusel questi cangiamenti di colore sono da attribuirsi alla influenza che la temperatura esercita sul potere assorbente ottico dei ioduri componenti, e ritiene che i due precipitati siano mescolanze di ioduro mercurico con ioduro di argento o di rame.

Gli A. invece ammettono con Willm e Caventou che il precipitato rosso prodotto col solfato di rame sia un ioduro doppio di mercurio e rame il quale (secondo le analisi di questi due chimici) ha la formola  $\text{AgI}_2, \text{Cu}_2\text{I}_2$ ; e che analogamente il precipitato giallo possa essere (non hanno fatto analisi) un ioduro doppio di Hg e Ag, probabilmente della formola  $\text{HgI}_2, 2(\text{AgI})$  o  $\text{HgI}_2, 3(\text{AgI})$ . Ammettono inoltre che il cangiamento di colore di questi ioduri doppi sia un fenomeno dipendente da una modificazione di struttura che quei corpi subiscono a temperature determinate.



Per provare la giustezza delle loro idee gli autori hanno preparato i ioduri  $HgI_2$ ,  $2(AgI)$  e  $HgI_2$ ,  $3(AgI)$  non col metodo di Meusel che non sembra adatto a dare un corpo omogeneo, ma mischiando i due ioduri in proporzioni teoriche e stemperando e agitando con alcool sino a che la poltiglia prima formatasi non si dissecchi.

I cangiamenti di colore che la massa subisce durante l'operazione sono prova, secondo gli autori, che una combinazione chimica sia avvenuta.

Di questi ioduri sono stati studiati le leggi di riscaldamento e di raffreddamento, la dilatazione termica, il calore specifico, il calore di trasformazione. Ricerche analoghe furono fatte per il ioduro doppio di mercurio e di rame. E le anomalie riscontrate nell'andamento di questi fenomeni a temperature vicine a quella nella quale avviene il cangiamento di colore dimostrano che questo è appunto dovuto ad una modificazione di struttura, fenomeno analogo alla fusione e alla solidificazione.

**Sulla dilatazione termica delle soluzioni alcooliche di acido salicilico, anisico, gallico; del Dr. G. Folgheraiter, p. 1097.**

S. S.

**Rendiconto della R. Accademia delle scienze  
Fisiche e Matematiche di Napoli.**

1879—fasc. 9, 10, 11, 12.

**Ricerche analitiche sull'olio trovato negli scavi fatti a Pompei; di S. De Luca, p. 219.**

**Sullo Stereocaulon Vesuvianum; di M. Coppola, (V. Gazz. chim., Vol. X, p. 9), p. 232.**

**Sul tannino contenuto nel castagno nostrano; di S. De Luca, p. 250.**

L'autore dà le proporzioni nelle quali il tannino si trova nel legno di castagno ed alcune precauzioni che l'uso del legno di castagno esige nella concia delle pelli. Alcune esperienze gli confermano una sua supposizione che, cioè, nel castagno, e nelle parti che lo costituiscono, il tannino non si trovi nella medesima quantità durante le diverse epoche della vegetazione, nè vi si trovi sempre. Dalle esperienze si rileva che il tannino esiste in tutte le parti del castagno (corteccia, foglie, fiori, etc.) tranne che nella mandorla.

**Sul granito pinitico; di G. Freda, p. 262.**

Il Dr. Freda ha fatto oggetto di studio una delle rocce che si trovano in Calabria, in vicinanza di Catanzaro, segnatamente del minerale ercicolitico alterato. I risultamenti dell'analisi conducono a riguardarlo come pinitico; pertanto cotesta roccia si può chiamare *granito pinitico*.

**Sulla traspirazione delle piante; di O. Comes, p. 266.**

L'autore, mercè una serie di studj sperimentali, dimostra come la

traspirazione delle piante, sia sensibilmente favorita dalla presenza della luce.

Dalle sue esperienze risulta una maggiore efficacia dei raggi meno refrangibili, almeno sopra i tessuti di color verde. Sugli altri tessuti poi, variamente colorati, come sulle corolle dei diversi fiori, risultano meno efficaci i raggi che hanno lo stesso colore del tessuto vegetale.

**Ricerche sulle uova di gallina tenute nell'acqua con polvere di carbone, e nel carbone polverizzato; di S. De Luca, p. 287.**

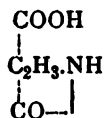
T. L.

## Rendiconti del R. Istituto Lombardo

Vol. XIII — 1880.

**Trasformazione dell'acido aspartico in acido fumarico; di G. Körner e A. Menozzi, p. 352.**

Griess, facendo agire l'ioduro metilico, disciolto in potassa alcolica, sull'acido amido acetico, trasformò questo acido nel joduro di una base tetrasostituita, riscontrata già nelle barbabietole e nel *Licium barbarum*, e chiamata *betaina* o *licina*. Analoga trasformazione realizzò con altri acidi amidati. Sottoponendo però al medesimo trattamento l'*asparagina*, trovò che questa sostanza si comporta in modo affatto diverso delle altre precedentemente studiate, fornendo invece del cercato alcaloide un acido nuovo, al quale Griess attribuisce la formola:



ciò per semplice perdita di ammoniaca.

Gli A., onde interpretare questo risultato e partendo dall'idea che la formola di un alcaloide richieda il gruppo:



il quale non si sa se trovasi nell'asparagina, ma esiste bensì nell'acido aspartico e nella glicocola, hanno sottoposto l'acido *aspartico* all'azione del joduro di metile, sciolto in soluzione di potassa nell'alcool metilico.

Le previsioni degli autori non sono state confermate in tutto da un primo esperimento, ma essi hanno però ottenuto un risultato importante, cioè la formazione, non di un alcaloide, ma del sale potassico di un a-

cido *esente di azoto* e più povero d'idrogeno dell'amido-derivato impiegato, acido che essi riconobbero per acido *fumarico*.

Questa reazione costituisce un passaggio dalla serie degli acidi saturi d'idrogeno alle parallele degli acidi non saturi.

Credono probabile gli autori, che tali acidi non saturi, non si formino direttamente, ma costituiscano prodotti secondarii della scissione di alcaloidi dapprima formatisi. Credono similmente che la reazione in parola sia assai generale; essi difatti hanno ottenuto dalla *tirosina* un acido ben cristallizzato che pare acido *metilparacuminico*, e si ripromettono buoni risultati con altri corpi, che già hanno sottoposto alle loro investigazioni. Si riservano pertanto il diritto di completare i loro studi in proposito e di sottoporre all'indicato trattamento le varie amidi degli acidi, le quali, se subissero analoga trasformazione, dovrebbero condurre ad un gruppo affatto nuovo di sostanze organiche intermedie tra le aldeidi ed i chetoni.

Intendono pure esaminare gli A. se sia possibile eliminare, nel medesimo modo, anche l'azoto legato a diversi atomi di carbonio; p. es., se la chinolina, l'acido cinconinico ecc. siano trasformabili in sostanze prive di azoto.

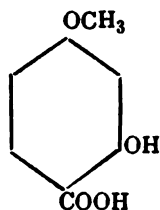
**Sintesi di due nuovi acidi isomeri al vanillico; di G. Körner e G. Bertoni, p. 741.**

Gli A. preparano gli acidi  $\alpha$ -*metilresorcinformico* e  $\alpha$ -*metilidrochinonformico* isomeri degli acidi vanillico ed isovanillico.

Per preparare il primo di questi acidi hanno trattato il composto sodico della monometilresorcina alla temperatura di 215° con una corrente di acido carbonico secco.

L'acido  $\alpha$ -metilresorcinformico è cristallizzato in aghi, fonde a 151°5 e può, scaldato con precauzione, essere sublimato senza scomporsi.

La sua costituzione è con grande probabilità.

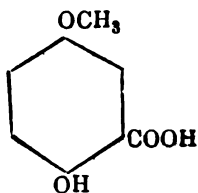


per cui rappresenterebbe l'etere acido metilico dell'acido  $\alpha$ -diossibenzoico di Ascher.

L'altro acido, l' $\alpha$ -*metilidrochinonformico* si ottiene dal metilidrochinone nel modo descritto per l'acido precedente; solo gli autori trovano conveniente di operare alla temperatura tra 220°-225°.

L'acido fonde a 141° e può essere sublimato, senza alterarsi, se viene scaldato con precauzione.

La formola grafica dell'acido  $\alpha$ -metilidrochinonformico è



e deve quindi, essere considerato come etere metilico dell'acido gentisinico o  $\alpha$ -ossisalicilico.

Gli autori hanno preparato un altro termine isomero a questi acidi, per introduzione di un gruppo metilico nell'acido biossibenzoico simmetrico. Si riservano di descriverlo tra breve.

S. S.

**Memorie della Accademia delle Scienze  
dell'Istituto di Bologna.**

Serie IV — Tomo 1 — Anno 1880

**Ricerca del fosforo nelle urine in caso di avvelenamento, e prodotti che vi si riscontrano; di Francesco Selmi, p. 275-290.**

Un sunto di queste ricerche in relazione ad altri argomenti sulla tossicologia del fosforo si trova pubblicato nel t. X della *Gazzetta Chimica*, p. 437.

**Esame dell'urina di un itterico grave in, correlazione coll'esame di un'urina fosforata; di Francesco Selmi, p. 291-293.**

L'autore guidato dal fatto che l'*itterizia grave maligna* presenta la più grande somiglianza con l'avvelenamento col fosforo, e da talune sue esperienze che gli hanno mostrato che nell'alterazione dell'albumina si svolgono dei prodotti volatili nei quali è contenuto del fosforo, ha voluto esaminare se nell'urina degli itterici gravi fosse contenuto questo elemento, in tale stato da potere ingannare il tossicologo sulla natura del male. L'esperienza però non diede il menomo indizio di fosforo, onde l'autore conchiude che l'urina dall'itterizia grave e quella dall'avvelenamento con fosforo non possono confondersi.

**Sulla fallacia del reattivo di Van-Deen per determinare le macchie di sangue; di F. Selmi, p. 295-297.**

L'autore è di accordo col Dr. D. Vitali e col prof. F. Sestini che il colorito azzurro che si produce secondo il Van-Deen con la tintura di guaiaco e l'essenza di terebentina non è caratteristico del sangue, e che le sostanze più svariate danno la reazione (es. cloruri di calcio, sodio ed ammonio; bicloruro e cianuro di mercurio, ecc.).

**Sopra due arsine formatesi in un stomaco di majale salato con anidride arseniosa; di F. Selmi, p. 299-305.**

Uno stomaco di majale lasciato per circa due mesi in una sala-moia arsenicale fornì due basi contenenti arsenico; una volatile, l'altra fissa delle quali l'autore indica le reazioni principali, che le fanno collocare allato alle ptomaine.

Da esperienze fisiologiche fatte dal prof. Ciaccio risulta poi che ambedue queste arsine sono velenose; che quella volatile allo stato di cloridrato si avvicina alla stricnina, mentre quella fissa si avvicina agli alcaloidi velenosi che si estraggono dai cadaveri in via di putrefazione.

**Sugli alcaloidi cadaverici o ptomaine del Selmi; di C. Giannetti e A. Corona, p. 689-712.**

**Nuovo esame di urine fosforate: fosfine venefiche che se ne estraggono; di F. Selmi, p. 777-799.**

Non potendo riportare per intero questa importante memoria ed essendo difficile farne un sunto, diamo pel momento le sole conclusioni delle esperienze fatte dall'autore sopra le urine di due avvelenati con fosforo. Le urine cennate contenevano:

1. Un prodotto fosforato volatile e neutro;
2. Gli acidi minori del fosforo od un composto capace di fosforare come essi l'idrogeno nascente;
3. Alcune fosfine, di taluna delle quali, quando si poté raccogliere in quantità sufficiente per le esperienze fisiologiche, si poté riconoscere l'alta azione venefica.

**Ricerche chimico-tossicologiche sopra il cervello di uno che si avvelenò con fosforo; di F. Selmi, p. 793-802.**

Il cervello oggetto delle ricerche con ogni cura descritte, fornì:

1. Un prodotto fosforato volatile e neutro;
2. Composti acidi che si comportarono come gli acidi minori del fosforo in reazione con lo zinco e l'acido solforico;
3. Fosfine, di qualcuna delle quali fu verificata l'azione venefica.
4. Un composto complesso, che per l'azione della potassa si sdoppiò in colesterina ed in un prodotto oleoso fosforato, e che in soluzione alcalina reagendo con lo zinco cedette fosforo all'idrogeno nascente.

**Ricerche chimico-tossicologiche sul fegato di uno che si avvelenò con fosforo; di F. Selmi e C. Stroppa, p. 803-810.**

In questo caso furono ottenute due basi volatili fosforate e velenose, la prima contenuta nella porzione di alcoole distillata senza alcalinizzare il macerato alcoolico del fegato; la seconda, di odore di conina, ottenuta dall'alcool distillato dopo l'alcalinizzamento, ed un acido fisso, cristallizzabile, organico-fosforato.

**Riepilogo e considerazioni sulle quattro memorie precedenti; di F. Selmi, p. 811-828.**

---

**Sulla bossina; di G. A. Barbaglia, p. 67-71.**

L'autore ha tentato, insieme al signor Martini, di estrarre allo stato di purezza l'alcaloide del *Buxus sempervireus* L. A questo scopo si tratta il decotto bollente acido del vegetale con carbonato sodico, ed il precipitato bruno che si ottiene stemperato con latte di calce si fa bollire per 24 ore, quindi si raccoglie la parte insolubile, si dissecca al sole e si tratta con benzina, si filtra a caldo, si svapora la soluzione, ed il residuo di colore ambraceo oscuro, si scioglie in alcool bollente, dal quale si separa pel raffreddamento un corpo bianco apparentemente cristallizzato; che purificato per altre cristallizzazioni dall'alcoole si fonde a 84°-85 e sembra *alcool miricilico*; nell'alcool resta disciolto l'alcaloide, inquinato di sostanza resinosa che l'autore non è riuscito ad avere del tutto puro.

**Sopra alcuni sali ammoniacali neutri; di F. Sestini, p. 98-104.**

Questa memoria è la riproduzione di quella da noi pubblicata nel vol. IX, p. 298 di questa *Gazzetta*.

**Studi chimici sulla heulondite e sulla stilbite di S. Piero (Elba); di G. Grattarola ed F. Sansoni, p. 173-176.**

Siccome le analisi di questi due minerali pubblicate nella « Mineralogia della Toscana » dal prof. D'Achiardi e dovute ad un allievo del prof. Bechi non corrispondevano alle formole tipiche dei minerali, così gli autori hanno creduto di ripeterle. Essi hanno ottenuto :

	Stilbina	Heulondite
Silice	52,34	57,15
Allumina	10,94	17,72
Calce	9,22	9,52
Magnesia	0,41	tracce
Potassa e soda	1,80	tracce
Acqua	19,23	16,80
	<hr/> 99,94	<hr/> 101,20

La prima di queste analisi si accorda con quella di Fuchs e Gehlen riportata nel *System of Mineralogy* di Dana, a p. 442; la seconda a quella eseguita dal Rammelsberg e riportata dal Dana a p. 445 dell'opera citata.

**Beccarite, varietà di Zircone di Ceylon; di G. Grattarola, p. 177-180.**

Fra varj minerali raccolti dal Dr. O. Beccari nel Ceylon l'autore ha rinvenuto una varietà di zircone che si distingue ad una chiara germinazione, ed alla decisa biassicità, e che presenta una sensibile def-

cienza di silice e di zirconio e per contrapposto un aumento nell'allumina e nella calce.

L'analisi diede infatti :

Perdita al fuoco	0,32
Silice	30,30 (teoria 33)
Zirconio	62,16 (teoria 67)
Allumina	2,52
Calce	3,62
	— —
	98,92

**Studio cristallografico ed ottico dell'acido litofallico, del litofellato baritico e del litobilato baritico; di G. Grattarola, p. 182-187.**

V. Gazz. chim. t. IX, p. 364 e p. 462.

**Azione del calore sulla mescolanza d'isobutirrato e formiato di calcio; di G. A. Barbaglia, p. 188-191.**

Si ottiene un miscuglio di aldeide isobutirrica, del suo polimero precedentemente descritto dall'autore, di alcool isobutilico e di dipropiliso-chetone.

**Azione del calore sui bisolfiti e sulle loro combinazioni coll'acetone; di G. A. Barbaglia e P. Gucci, p. 192-195.**

Dalle loro esperienze gli autori concludono che :

I bisolfiti di sodio, di ammonio e di magnesio scaldati in tubi chiusi alla temperatura di 150-160° si decompongono in solfati di sodio, ammonio e magnesio, in acido solforico, in solfo ed in acqua, mentre nelle stesse condizioni i cristalli del composto di bisolfito sodico con acetone, si scindono nei due principj costitutivi, dei quali l'acetone resta inalterato, ed il bisolfito subisce ulteriore decomposizione nel senso indicato.

---

## RIVISTA BIBLIOGRAFICA

**La Chimica delle combinazioni del carbonio di V. v. Richter  
tradotta da G. Carnelutti.**

Il solerte editore Hermann Laescher di Torino ha cominciato la pubblicazione del Manuale di Chimica Organica di V. v. Richter tradotto ed aumentato dal Prof. G. Carnelutti di Milano. Fra i Manuali di Chimica Organica pubblicati negli ultimi anni in Europa a nostro parere tengono il primato quelli del Prof. Richter e del Prof. Fittig ed è perciò che crediamo debba riuscire di somma utilità per gli studiosi italiani la traduzione di un'opera meritamente apprezzata in tutta Europa, tanto più nella mancanza assoluta di un Manuale originale italiano che sia al corrente dei progressi della Scienza.

Il nome del traduttore, e la lettura del primo fascicolo pubblicato, ci assicurano inoltre che non sarà una delle traduzioni solite a veder la luce fra noi, ma sarà fatta con cura e non lascerà nulla a desiderare sotto tutti i riguardi.

Noi quindi, crediamo di render un servizio ai nostri lettori, raccomandandola loro.

## ERRATA-CORRIGE

p. 195 l. 11 da sotto

si fanno *cambiare* i due vasi      leggi si fanno combaciare ecc.



**Azione del cloruro di alluminio sulla naftalina  
insieme a cloruro etilico;**

**di C. MARCHETTI.**

---

Ho sperimentato sopra la naftalina il metodo di C. Friedel e F. M. Crafts per la sintesi degli idrocarburi (1) e con naftalina e cloruro etilico, per azione del cloruro di alluminio, ho avuto un idrocarburo. Dallo studio fatto fino ad ora non ho anche potuto capire se questo idrocarburo è naftalina mono o piuttosto bi-etilata od una mescolanza delle due; parmi che non sia l'etilnaftalina di R. Fittig e F. Remsen (2) e mentre ne continuo lo studio dirò intanto come lo preparo e i saggi a cui l'ho sottoposto per identificarlo, serbandomi a pubblicare in seguito i risultati che potrò ottenere nella continuazione di questo lavoro.

Per prepararlo metto in un pallone della naftalina in cui mando (perchè l'esperienza mi ha insegnato che ciò conferisce a un maggior rendimento) un po' di acido idroclorico gassoso e asciutto, poi aggiungo cloruro di etile liquido, mescolo ben bene, e indi a piccole porzioni alla volta e agitando di tanto in tanto, cloruro di alluminio sublimato.

La naftalina si scioglie in parte nel cloruro di etile producendo un notevole abbassamento di temperatura, ed il cloruro di alluminio scalda la massa e la colora di una tinta più o meno rossastra, sviluppando acido idroclorico. Allora congiungo il pallone con un serpentino raffreddato a 0° e in comunicazione con bocce di lavaggio delle quali le due prime con acqua per fermare l'acido idroclorico e l'ultima asciutta e raffreddata a — 15-20°. Una tale disposizione dell'apparecchio fa sì che il cloruro di etile rifluisce in parte e quello che viene trascinato come vapore dal gas acido idroclorico si ferma, diventando liquido, nell'ultima boccia raffreddata fortemente. Quando dal pallone riscaldato a temperatura dell'aria ambiente non rifluisce più il liquido, scaldo, con stufa ad aria calda, giungendo gradatamente fino alla temperatura di 120°-130° C. ed agitando di tanto

(1) Comptes rendus 84, 1392.

(2) Annalen der Chemie und Pharm, CLV, 112.

in tanto fino a che passa acido idroclorico. Finita la reazione verso la massa, più o meno scura e oleosa, nell'acqua calda, onde toglier via il cloruro di alluminio, e dopo due o tre lavature la faccio attraversare da vapor d'acqua a 2 atmosfere. Passa così della naftalina untuosa al tatto; la comprimo fortemente e separo per tal modo un olio più leggero dell'acqua, insolubile in questa, untuoso al tatto, che lascia macchia volatile sulla carta e che è perfettamente incolore.

Da molte prove mi risulta esser quelle ora dette le migliori condizioni per prepararlo e le proporzioni delle sostanze a reagire le seguenti :

Naftalina . . . . .	p. 100
Cloruro etilico liquido . . . . .	» 50
Cloruro di alluminio . . . . .	» 15

Con questo metodo ho avuto 800 gr. di prodotto greggio che ho sottoposto alle seguenti prove.

Raffreddato a 0° si rapprende in una massa pastosa che per riscaldamento, a temperatura ambiente, diventa liquida in parte e in parte resta solida depositandosi al fondo.

Alla distillazione passa tutta fra 200° e 260°; le frazioni fino a 245°, sono incolore e si solidificano più o meno per raffreddamento; da 245° a 252° è un pò giallastro, liquido a temperatura ambiente, solido in parte a 0°; da 252° a 260°, maggior quantità, colorato in giallo ma liquido anche a — 10°.

Il colorarsi dello idrocarburo per distillazione a pressione ordinaria mi ha fatto nascere sospetto che possa scomporsi, quindi ho continuato a frazionare al modo che vado esponendo. Con raffreddamento graduato ho cercato di togliere, dalle porzioni bollenti a temperatura più bassa, tutta la parte solida e ho poi distillato, nel vuoto fatto con pompa Sprengel, alla pressione di 5-6 millimetri, la parte liquida a 0°. Così ho avuto un liquido incolore passato a distillazione, nelle condizioni ora dette, fra 114° e 116° C; di questo ne ho fatto analisi, determinazione della densità di vapore, il picrato, e sottoposto all'azione del bromo.

#### *Combustioni e densità di vapore (1)*

I. gr.0,253 di sostanza diedero gr.0,192 di  $H_2O$  e gr.0,853 di  $CO_2$ .

(1) Determinazione col metodo di Meyer.

II. gr.0,208 di sostanza diedero gr.0,160 di  $H_2O$  e gr.0,702 di  $CO_2$ .

III. gr.0,150 di sostanza diedero gr.0,116 di  $H_2O$  e gr.0,505 di  $CO_2$ .

gr.0,184 di sostanza spostarono aria cc. 27,5.

$$t = 20^\circ. A = 757.$$

per cento			teoria per	
I	II	III	$C_{10}H_7-C_2H_5$	$C_{10}H_6(C_2H_5)_2$
H = 8,42	8,53	8,58	7,69	8,69
C = 91,94	92,03	91,81	92,31	91,30
	Densità 5,70		5,41	6,38

Il picrato si presenta in forma di aghi gialli sottili fusibili a  $70^\circ$ .

Per azione del bromo non ho potuto avere prodotti definiti.

Laboratorio di chimica generale della R. Università di Pisa, gennaio 1881.

## **Separazione e determinazione dell'acido nitrico e nitroso;**

**di A. PICCINI.**

Due anni fa indicai, per riconoscere piccole quantità di acido nitrico in presenza d' un eccesso d' acido nitroso, un metodo facile e sicuro, fondato sull' azione diversa che questi acidi hanno sulla urea (1).

Anche i sali ferrosi neutri possono servire a tale distinzione: essi s' imbrunano per l' aggiunta di un nitrito specialmente a caldo e in soluzione concentrata o acida per acido acetico, mentre non reagiscono affatto coi nitrati (2). Se si mette quindi in contatto una soluzione ferrosa neutra con un miscuglio di nitrati e nitriti e si riscalda, il nitrito verrà decomposto e si svolgerà il gaz biossido di azoto, che comunica al liquido la colorazione bruna, mentre il nitrato rimarrà intatto, sinchè non si aggiunga un acido energico, che lo metta in

(1) Gazz. Chim. IX, 395. Zeitschf. f. analyt. Chem. XIX, 354.

(2) Schoenbein, Pogg. Ann. XL, 384—Ernst. Jahresb 1860-631.

libertà e lo esponga all' azione riducente del sale ferroso, che lo converte in biossido d' azoto. Se la decomposizione del nitrito in queste circostanze è completa e va nel senso sopra indicato, il gas che si svolge, mentre la soluzione è neutra, sarà la misura dell' acido nitroso: e in tal caso quello che si svolge quando la soluzione è acida, sarà certamente quello dell' acido nitrico, come si desume dalle esperienze di Schlosing, Schulze etc.

Per dimostrare che i nitriti abbandonano tutto il loro azoto in forma di biossido, quando reagiscono coi sali ferrosi neutri, ho istituito le seguenti esperienze tendenti a fondare un metodo che permettesse di separare e determinare l' acido nitrico e nitroso, problema di cui fino ad ora non si tentò, per quanto io sappia, la soluzione.

Ho preferito il cloruro ferroso al solfato, perchè con questo la reazione procede più rapidamente e perchè da questo il biossido di azoto si svolge con maggiore facilità (1). Inoltre essendo più solubile permette di avere in minor volume di liquido una maggiore quantità di ferro, condizione che è di qualche importanza, come apparirà più sotto.

Per preparare una soluzione concentrata di cloruro ferroso neutro ho fatto digerire prima a freddo e poi a caldo del filo di ferro con acido cloridrico della densità 1,12; ho mantenuto nel pallone un' atmosfera d' acido carbonico; quando il ferro non era più attaccato ho aggiunto un eccesso d' ossido ferroso umido e diligentemente lavato, mantenendo l' ebollizione e la corrente d' acido carbonico, nella quale ho fatto completamente raffreddare il liquido. Ho aggiunto poi poche gocce di soda diluita e pura, che hanno determinato subito un notevole precipitato; ho agitato e ho filtrato in atmosfera d' acido carbonico in un pallone pure ripieno di questo gas.

Ho conservato il filtrato di colore verde intenso in un apparecchio simile a quello del Fresenius per il cloruro stannoso (2); qui però giova interporre tra il generatore dell' acido carbonico e il pallone del cloruro ferroso una piccola boccia di lavamento con bicarbonato di soda per trattenere le piccole quantità d' acido cloridrico, che il gas potesse trasportare.

Ho adoperato il nitrito di soda, ottenuto decomponendo gr. 14,886 di nitrito d' argento purificato per cristallizzazione che, calcinato, dava 70,05 % di metallo (teoria 70,12 %) con gr. 5,655 di cloruro di sodio già discretamente puro, precipitato per due volte coll' acido

(1) Eder Zeitschf. f. annal. Chem. XV1-281.

(2) *Traité d' Analyse chimique quantitative* 1V<sup>me</sup> Edition, 244.

cloridrico gassoso dalla sua soluzione acquosa concentrata, lavato poi con poca acqua, seccato ed arroventato debolmente in capsula di platino. Dopo avere filtrato per separare il cloruro d'argento, portai il volume ad un litro. Il liquido non s'intorbidava col nitrato d'argento, nè col cloruro di sodio. 10 c. c. di questa soluzione portati a 200 c. c. con acqua pura ridussero 19,32 di camaleonte  $\frac{N}{10}$  numero che conduce a gr. 0,03657 di acido nitroso e quindi a gr. 0,06644 di nitrito sodico mentre secondo quello che si poteva calcolare dovevano essere gr. 0,06669. Questo saggio mentre conferma il titolo della soluzione mostra ancora la perfetta purezza delle sostanze impiegate.

L'apparecchio di cui mi sono servito è presso a poco quello di Tiemann; si compone di un palloncino di 100 — 150 c. c. di capacità munito di un tappo di gomma con due fori: in uno è adattato un tubo a svolgimento composto di due pezzi riuniti mediante un forte tubo di gomma che si può serrare con una pinzetta; nell'altro passa un tubo di grosse pareti con diametro interno di poco più di un millimetro; a questo è unito poco più sopra del tappo, mediante tubo di gomma, che si può pure serrare con pinzetta, un pezzo di canna di vetro eguale a cui è saldato un tubo largo 25mm. e lungo 90mm. che serve da imbuto.

Mi sono prima di tutto accertato, che l'apparecchio teneva perfettamente il vuoto; perciò ho introdotto per mezzo dell'imbuto tant'acqua nel palloncino da riempirlo poco oltre la metà, ho chiuso la pinzetta e ho fatto bollire finchè ne rimase circa 10 c. c., ho immerso il tubo di svolgimento nella liscivia di soda di fresco bollita, ho tolto la lampada e ho chiuso l'altra pinzetta. Dopo completo raffreddamento ho fatto cadere dall'imbuto nel palloncino presso a poco la stessa quantità di liquido formato d'acqua di fresco bollita e della soluzione di cloruro ferroso, e ho chiuso la pinzetta, ho riscaldato e quando la gomma del tubo di svolgimento cominciava a rigoufiarsi ho aperto la pinzetta e ricevuto il vapor d'acqua in una campanella piena di liscivia di soda affatto priva d'aria: il vapore si condensava interamente e l'acido carbonico disciolto nel cloruro ferroso veniva assorbito, e in 10 minuti non salirono alla parte superiore della campanella che tracce insignificanti di gas. Allora ho ripetuto l'esperienza col nitrito di soda. Dopo aver cacciato affatto l'aria dall'apparecchio mediante il vapor d'acqua, ho introdotto nell'imbuto la quantità voluta di soluzione previamente bollita e aprendo la pinzetta l'ho fatta lentamente cadere nel palloncino

già raffreddato. Ho lavato tre volte con poca acqua distillata e priva d'aria l'imbuto, e finalmente ho introdotto il cloruro ferroso in eccesso. Appena questo veniva in contatto col nitrito e cominciava il riscaldamento si produceva una colorazione bruna; seguitando ancora si formava un precipitato scuro che a mano a mano si faceva giallo bruno e poi giallo ruggine; quando la gomma del tubo di svolgimento cominciava a rigonfiarsi ho aperto la pinzetta e, stringendo la gomma fra i diti, regolato sulle prime lo sviluppo del gas, che si raccoglieva in una campanella graduata, riempita di liscivia di soda al 10 % di fresco bollita, immersa in un bagno pure di soda: e ho seguitato a far bollire dolcemente finchè non si sviluppava più gas. La campanella veniva allora portata in un gran vaso di vetro pieno di acqua situato in una stanza a temperatura costante destinata all'analisi dei gas, e si lasciava un' ora a sè: dopo aver fatto coincidere il livello interno dell'acqua nella campanella con quello dell'acqua del vaso si faceva la lettura del volume del gas, del termometro e del barometro. Il volume osservato, corretto per la temperatura e per la pressione e poi moltiplicato per 3, 089 dava la quantità corrispondente di nitrito di soda.

Le campanelle, ove il gas veniva raccolto, erano divise in decimi di centimetri cubici e le divisioni erano talmente ampie da permettere ad un occhio anche poco esercitato di leggerne i decimi con sufficiente esattezza. Nelle esperienze in cui si sviluppava più di 25 c. c. di gas furono usate campanelle divise in quinti di centimetro cubico.

Il gas dopo la lettura veniva travasato in un tubo più largo e assorbito con cloruro ferroso che non ne lasciava che delle tracce.

Le precauzioni da usarsi nella determinazione si riducono a queste: aver cura nell'aprire la pinzetta dell'imbuto per fare scolare i liquidi da analizzarsi; regolare in modo che ne rimanga la minima quantità possibile, per rendere più facile e più completo il lavaggio, senza che vi sia pericolo che il liquido cada tutto e l'aria entri precipitosa a riempire il vuoto del palloncino; osservare bene che nel tubo dell'imbuto non vi rimangano bolle d'aria; usare sempre acqua distillata e liquido bolliti di recente per non introdurre gas che verrebbero contati come biossido d'azoto, (il cloruro ferroso non ne può dare, come del resto ha già dimostrato l'esperienza, perchè fu raffreddato in atmosfera d'acido carbonico e non è più stato in contatto dell'aria); in fine il riscaldamento si deve fare moderato a principio, e aumentarlo gradatamente sino a una tranquilla ebollizione.

I numeri ottenuti dimostrano che il metodo è abbastanza rigoroso:

NO raccolto	H	t	NO corr. c.c.	Na NO <sub>2</sub>		Differenza
				trovato	impiegato	
CC.	mm.			Gr.	Gr.	Gr.
22,4	762,4	11°,9	21,19	0,0654	0,0667	0,0013
4,56	759,4	11°,9	4,29	0,0131	0,0133	0,0002
21,54	753,0	12°,3	21,54	0,0665	0,0667	0,0002
34,1	757,1	12°,3	31,98	0,0987	0,1001	0,0014
17,62	766,5	10°,3	16,91	0,0524	0,0533	0,0009
56,8	763,1	11°,7	53,7	0,1659	0,1667	0,0008

I risultati sono sempre inferiori al vero; infatti nel metodo non vi sono che cause tendenti a diminuire le quantità di acido nitroso.

Anche ammesso che la reazione tra i nitriti e il cloruro ferroso sia completa, ammesso cioè che la più piccola quantità di acido nitroso compia la reazione nel senso indicato, il che non è contraddetto da alcuna esperienza (1), il gas biossido di azoto che si svolge in seno alla soda, che vi sta per un certo tempo in contatto nella campanella, anche quando per il vapor d'acqua che distilla si è alquanto riscaldata, non può sfuggire a una parziale per quanto minima decomposizione. D'altra parte è necessario che la soda abbia quella concentrazione perchè possa prontamente assorbire, in queste esperienze, l'acido carbonico e, nelle altre, che descriveremo fra breve, l'acido cloridrico che si svolgono.

Se si aggiunge anche la leggerissima, ma pur sensibile solubilità dell'ossido nitrico nell'acqua, si troverà pienamente giustificata la perdita in acido nitroso che ci dà l'esperienza, e che relativamente alle piccole quantità impiegate rimane sempre nei limiti di una buona analisi di simil genere, molto più che le differenze segnate nella tavola sembrano più marcate perchè l'acido nitroso fu calcolato in nitrito di soda (2).

Per separare l'acido nitrico dall'acido nitroso si fa uso dello stesso apparecchio: s'introduce nel palloncino privato d'aria, mediante il vapor d'acqua, il miscuglio di nitrato e di nitrito, si lava

(1) Schoenbein, ibidem.

(2) Inoltre per il riscaldamento una minima parte di ossido nitrico viene ridotto dal sale ferroso in ossidulo o in azoto. (Carius. Ann. Pharm. XCIX. 138. — Peligot. Ann. Chim. Phys. LIV, 22.

accuratamente l'imbuto e si fa cadere un eccesso di cloruro ferroso: e si procede nel modo indicato per ottenere tutto l'ossido nitrico corrispondente al nitrito e quindi si chiude la pinzetta del tubo di svolgimento e si fa raffreddare: s'introduce poi nel palloncino, in cui si è formato di nuovo il vuoto 10-20 c. c. d'acido cloridrico concentrato, si vede allora sciogliersi la polvere gialla che si era formata per azione del nitrito e si ottiene un liquido giallo verdastro. Scaldando leggermente da principio e poi più forte, si vede il liquido imbrunirsi successivamente di più: quando la gomma del tubo di svolgimento comincia a rigonfiarsi, si apre la pinzetta e si regola coi diti l'efflusso del gas, che si raccoglie nella solita liscivia di soda privata d'aria: si mantiene l'ebollizione per dieci minuti circa, dentro il qual tempo cessa generalmente lo sviluppo di gas. Il liquido del palloncino si scolora e diviene giallo: talvolta, quando si è avuto che fare con una grande quantità di nitrati si fa giallo bruno, per concentrazione, ma allungato con acqua privata d'aria prende immediatamente la colorazione gialla chiara propria delle soluzioni diluite di sali ferrici. Il gas misurato e ridotto a 0° e 760 dà la misura dell'acido nitrico. Nelle mie analisi ho adoperato del nitrato di potassa purificato per successive cristallizzazioni, privo affatto di solfati, cloruri e nitriti. Ne ho fatto una soluzione abbastanza diluita: 200 c. c. di questa svaporati in un erogiuolo di platino hanno lasciato un residuo di gr. 0,7254 che convertiti in solfato era gr. 0,6242 (teoria gr. 0,6248) numero che dimostra la purezza del sale.

Seguendo il metodo di Tiemanu ho ottenuto da 10 c. c. della stessa soluzione 8,3 c. c. di biossido d'azoto alla pressione di 757,7 e alla temperatura di 10°, 2 il che equivale a gr. 0,0356 di nitro invece di gr. 0,0362. In un'altra esperienza fatta con 30 c. c. ho ottenuto 24,9 c. c. di biossido d'azoto alla pressione di 760,3 e alla temperatura di 10° il che equivale a gr. 0,1071 di nitro (calcolato secondo l'analisi per pesate gr. 0,1087). Queste esperienze stabiliscono alla soluzione un titolo molto vicino a quello, che ho ottenuto col metodo rigorosissimo sovra indicato, e che ritengo come definitivo. Le avvertenze che si debbono avere per separare i due acidi sono quelle stesse raccomandate per il dosamento dell'acido nitroso, più quelle volute dal metodo Tiemann e che tutti conoscono.

Tutta l'operazione si compie in generale in poco più di un'ora.

Gli esperimenti furono eseguiti con quantità diverse di nitrato



e nitrito, come si può vedere dalla tavola seguente, per rilevare in che limite il metodo era applicabile.

$\frac{NO}{N_2O_3}$ cc.	per $N_2O_5$ cc.	Pressione mm.	Temperatura	$N_2O_3$		Perdita Grm.	$N_2O_5$		Perdita Grm.
				Impiegata Grm.	Trovata Grm.		Impiegata Grm.	Trovata Grm.	
11,20	8,40	760,8	11°,7	0,0184	0,0180	0,0004	0,0194	0,0192	0,0002
4,72	8,30	759,7	12°,1	0,0077	0,0076	0,0001	0,0194	0,0189	0,0005
4,03	8,12	759,7	12°,2	0,0066	0,0065	0,0001	0,0194	0,0185	0,0009
23,10	4,00	753,0	12°,3	0,0367	0,0367	0,0000	0,0097	0,0090	0,0007
33,95	8,40	756,2	12°,3	0,0551	0,0542	0,0009	0,0194	0,0191	0,0003
11,23	33,29	760,0	11°,9	0,0184	0,0181	0,0003	0,0774	0,0760	0,0014

Riducendo le quantità di acidi trovati ai sali rispettivi si avrà:

$NaNO_2$		$KNO_3$	
Impiegato	Trovato	Impiegato	Trovato
0,0333	0,0327	0,0362	0,0360
0,0140	0,01376	0,0362	0,0354
0,0120	0,0117	0,0362	0,0346
0,0667	0,0667	0,0181	0,0169
0,1000	0,0984	0,0362	0,0356
0,0333	0,0328	0,1450	0,1422

Ho sperimentato anche con piccole quantità di materia, perchè tali metodi sogliono riuscire in queste condizioni più difettosi. Come apparisce dalle analisi date già per l'acido nitroso soltanto, i risultati sono egualmente buoni anche, quando s'impiegano considerevoli quantità di materia; per l'acido nitrico poi si possiedono una quantità ragguardevole di documenti analitici che dimostrano, come l'esattezza va crescendo dentro certi limiti col crescere della quantità di nitrato, e questo si verifica naturalmente anche per il metodo che propongo, perchè la determinazione dell'acido nitrico si fa nelle identiche condizioni, in cui hanno agito Schulze, Tiemann ecc. Si può dire in somma che il metodo di separazione da me proposto dà

buonissimi risultati e risolve completamente e con facilità, un caso analitico, che non era finora dei più agevoli.

Sebbene il fatto che i nitriti alcalini reagiscono sui sali ferrosi neutri, dando un precipitato giallo, e sviluppando biossido d'azoto, si conosca da molto tempo, pure ho osservato alcuni particolari, che sembra sieno sfuggiti agli altri sperimentatori.

Ho già detto che il precipitato che si ottiene non è subito giallo, ma che passa per diversi colori; ciò si vede anche scaldando il nitrito con sale ferroso all'aria, ma si osserva più nettamente quando si scalda a calor moderato nel vuoto.

Se dopo avere cacciato l'ossido nitrico mediante l'ebollizione si fa raffreddare il palloncino, si lascia deporre il precipitato e si decanta, si osserva che il liquido ha mantenuto il suo color verde, se ben si intende la quantità di nitrito era poca in confronto della soluzione ferrosa, e dà una debole reazione per i sali ferrici col solfo-cianato; il precipitato trattato con acqua si scioglie completamente dando un liquido limpido per trasparenza e che sembra torbido per riflessione da cui l'acido solforico, l'acido cloridrico e i sali alcalini precipitano l'ossido ferrico. Quest'ultimo fenomeno si può verificare anche facendo la reazione in contatto dell'aria.

Mi riservo di tornare fra breve sul modo di interpretare convenientemente questi fatti e collegarli ad altri, che hanno qualche interesse per la storia del ferro.

#### **Sulla decomposizione pirogenica del succinato di calcio;**

**del Dr. ANGIOLO FUNARO.**

Il D'Arcet in una sua memoria sui derivati dell'acido succinico accenna fra gli altri, anche al chetone di questo acido ottenuto da lui distillando a secco il sale di calcio (1). Il corpo che il D' Arcet chiamò *succinone* era un liquido bruno empireumatico, che distil-

(1) V. Ann. de Phys et Chimie LVIII, p. 297.

lato successivamente per averlo puro, perdeva in parte il cattivo odore primitivo, e costituiva un liquido quasi incolore che sottoposto all'analisi elementare dava i seguenti risultati:

$$C=78,62 \text{ --- } 79,20; \quad H=8,18 \text{ --- } 9,55$$

Il D'Arcet non andò più in là; ora al chetone succinico spetterebbe la formola  $C_5H_4O$  alla quale corrisponderebbe una composizione centesimale ben lontana da quella trovata dal D'Arcet.

Recentemente il Richter (2) ha cercato di preparare un diacetone dell'acido succinico, ma senza risultato. Anche egli dalla decomposizione pirogenata dei sali dell'acido succinico ha ottenuto un miscuglio di corpi volatili male determinati, che colla distillazione sullo zinco forniscono benzina. Egli ha potuto isolare e determinare soltanto piccole quantità di idrochinone fra i prodotti che bollono sotto  $160^\circ$ .

Contemporaneamente io aveva intrapreso lo studio di questa decomposizione ignea, collo scopo di conoscere se esiste realmente un succinone; e, se questo chetone non si producesse, per determinare possibilmente la natura dei corpi che da questa distillazione secca si ottengono. Però anche la conclusione delle mie prove è stata negativa e non solo non ho ottenuto un chetone ma neppure ho potuto identificare tutti i prodotti avuti.

Ho incominciato dal prepararmi mediante l'acido succinico purissimo il succinato potassico; e da questo per doppia decomposizione il succinato calcico. Il succinato calcico l'ho sottoposto a distillazione a secco a piccole porzioni di 25 a 30 gr. per volta. La quantità di liquido che distilla è infinitamente più piccola di quello che si potrebbe prevedere. In una serie di distillazioni ho adoperato più che un chilogrammo di succinato di calcio e non sono riuscito ad ottenere più di 250 gr. di liquido dei quali un 150 circa erano di acqua. Sotto l'acqua si raccoglieva un liquido pesante oleoso, giallo bruno, dotato di odore empireumatico gradito anzi che no. Questo liquido non è acido e per raffreddamento non cristallizza, nè pure si rapprende; nè per azione degli acidi diluiti nè degli alcali si altera sensibilmente. Sottoposto a ripetute distillazioni frazionate se ne separano molti liquidi che rettificati con ripetute distillazioni ho poi sottoposti all'analisi elementare.

(2) V. Bull. de la Soc. Chimique XXXV, 3°, 122, et Journal für prakt. Chemie t. 20, p. 205.

Una prima frazione di liquido in piccola quantità distilla sopra i 60°. È un liquido mobile, quasi incolore, neutro, dotato dell'odore dell'acetone, il cui punto di ebollizione male si può verificare a causa della esiguità del prodotto. Fornisce però cristalli col bisolfito: talchè la presenza dell'acetone è indubbia, dedotta non solo dai caratteri del corpo ottenuto, ma anche dal fatto che in tutte le decomposizioni ignee si forma acetone.

Fra 115° e 125° distilla un liquido giallo di odore grato che all'analisi elementare ha dato i seguenti risultati:

I. Gr. 0,1599 di sostanza danno gr. 0,5069 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1561 di H<sub>2</sub>O.

II. Gr. 0,1307 di sostanza danno gr. 0,4441 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1464 di H<sub>2</sub>O.

III. Gr. 0,1802 di sostanza danno gr. 0,5807 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1943 di H<sub>2</sub>O.

Ossia in 100 parti:

I	II	III
C=86,46	86,40	87,88
H=11,47	12,44	12,55

Ora pei caratteri fisici e per la composizione centesimale il corpo esaminato si avvicina singolarmente all'*eptilideno* C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>, la cui composizione è : C=87,60 e H = 12,40.

Più difficile è la separazione e la identificazione delle frazioni dei liquidi che distillano a temperature superiori. Io descrivo qui sommariamente le proprietà fisiche di quei liquidi, il cui punto di ebollizione è racchiuso fra estremi vicinissimi, e che, sottoposti a tre analisi elementari ciascuno, hanno dato risultati concordanti.

1. Liquido che bolle fra 180°-188°; verdastro, neutro, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool. Ha l'odore caratteristico del fenolo.

La media di tre analisi fornisce il seguente risultato; C=77,92 % H=8,11 %.

2. Liquido che bolle fra 190° e 200°: è in quantità relativamente abbondante. Appena distillato è verde; dopo qualche tempo diventa giallo bruno; e mantiene come l'altro l'odore del fenolo.

Media delle analisi C=79,52; H=8,58.

La formola bruta che deriva dall'analisi di questo corpo, che è il principale prodotto della distillazione, sarebbe C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O. Non è stato possibile però ottenere i prodotti di ossidazione di questo corpo per studiarne la costituzione.

3. Liquido che distilla fra  $205^{\circ}$ - $212^{\circ}$ , giallo verdastro, poco odoroso, della composizione centesimale seguente: C=80,98; H=9,40.

4. liquido che distilla fra  $215^{\circ}$  e  $225^{\circ}$ , verde cupo, difficile a separarsi dal precedente, neutro e poco odoroso:

C=81,20; H=9,20

5. Liquidi fra i  $230^{\circ}$  e  $280^{\circ}$  bruni, densi, dotati di odore empireumatico che non hanno nulla di caratteristico e che non ho potuto purificare.

Tutti questi corpi hanno una composizione centesimale e proprietà fisiche tali che con un qualche fondamento possono ravvicinarsi alle categorie dei fenoli e dei chetoni aromatici: così la frazione che bolle a 180-188 si ravvicina al *cresolo*; quella che bolle fra  $215^{\circ}$  e  $225^{\circ}$  ha composizione e proprietà simili al *fenilisobutilchitone* e così via dicendo.

Per altro la esiguissima quantità che si ottiene di questi prodotti vieta la prova degli agenti di ossidazione e quelli di altre azioni che potrebbero illuminare sulla costituzione di questi corpi: onde è che senza tirare alcuna conclusione definitiva ho creduto però dovere riferire i risultati di questo studio oggi che delle decomposizioni pirogenate si fa soggetto di molti studii per parte dei chimici.

Pisa, Laboratorio di Chimica Agraria. Aprile 1881.

### Azione dell'acido carbonico sull'ioduro potassico e sulle carte ozonoscopiche;

di G. PAPASOGLI.

Nella rivista mensile *La Scienza applicata*, anno I, parte II, 1876, il Dr. G. Pellagri pubblicava alcune sue esperienze sopra *L'azione della luce e dell'acido carbonico sulle soluzioni acquose d'ioduro di potassio e sulle carte ozonoscopiche*, e da quelle concludeva:

1. Che l'acido carbonico in quantità forte, o meglio sotto la forma di corrente, sposta dell'acido iodidrico dall'ioduro di potassio.

2. Che facendo passare una corrente di acido carbonico su di una miscela di ioduro e iodato di potassio si ha dell'iodio libero senza l'intervento della luce.

3. Che il bicarbonato potassico non estingue l'iodio.

4. Che la luce diretta rende libero dell'iodio nelle carte ozonoscopiche e perciò anco nelle soluzioni di ioduro potassico senza l'intervento dell'acido carbonico e dell'ozono.

Trovandomi nel caso di dovere sperimentare con le carte ozonoscopiche all'ioduro di potassio laddove sviluppavasi acido carbonico (1) m'era necessario conoscer bene come questo gas si comportasse sopra quel sale, e se le carte ozonoscopiche all'ioduro dovessero rigettarsi quando nelle ricerche dell'ozono si dubitasse della presenza dell'acido carbonico.

L'ioduro che mi ha servito per tali ricerche era ben cristallizzato, non dava colorazione sensibile quando alla sua soluzione aggiungeva salda d'amido ed acido acetico ed era leggermente alcalino. L'esperienze furono fatte tanto alla temperatura di 100° C. circa, quanto a bassa temperatura, 15°-20° C.

Sperimentando alla temperatura di 100° C. non si può impiegare recipienti di vetro perchè sono causa d'errore. Ogni volta che ho distillata una soluzione d'ioduro puro in un vaso di vetro ho sempre trovata nell'acqua raccolta la presenza d'iodio.

La qualità del vetro influisce sul grado di decomposizione dell'ioduro, quello verde generalmente ha poca azione sul sale, quello bianco è attaccato facilmente in modo che, dopo un'ebollizione alquanto prolungata, il liquido che distilla contiene dell'iodio e nella parte non evaporata si trovano sospese particelle di silice e calce ed il recipiente resta opacato quando è asciutto.

Non potendomi dunque servire, nel primo caso, di recipienti di vetro, nè avendo a mia disposizione una piccola storta di platino, supplii a questa mancanza con un profondo crogiuolo di platino coperto, a guisa di cappello, da una mezza storta tubulata di vetro verde.

Distillata più volte in questo modo la soluzione d'ioduro e raccolta l'acqua, questa non dette reazione d'iodio. Stabilito così che la soluzione acquosa d'ioduro non si decompone alla temperatura dell'ebollizione provai su questa l'azione dell'acido carbonico.

Il gas, ottenuto facendo reagire l'acido cloridrico sul marmo, gorgogliava nella soluzione bollente per mezzo di un tubo di platino ed era ben purificato passando prima in una soluzione di bicarbonato sodico.

Nell'acqua che distillò, durante il passaggio dell'anidride car-

(1) Ossidazione degli oli essenziali.

bonica trovai la presenza dell'iodio ed il liquido non distillato aveva acquistata reazione fortemente alcalina. Però la decomposizione non progredì al di là di un certo limite perchè si stabilisce un equilibrio fra il carbonato formato e l'ioduro rimasto.

Era dunque necessario determinare, per la ricerca dell'ozono, quando può esser mescolato all'acido carbonico, se quella decomposizione avviene anco a bassa temperatura, e con ciò stabilire se le carte ozonoscopiche iodoamidate in molti casi fossero inapplicabili.

L'esperienze fatte in proposito mi conducono a ritenere che, nelle ordinarie condizioni di temperatura, lo spostamento dell'acido iodidrico per causa dell'anidride carbonica non avviene. Ho fatto passare per lungo tempo una corrente di acido carbonico in una soluzione fredda d'ioduro potassico puro, nella quale era sciolto un poco d'amido; l'esperienza fu ripetuta più volte tanto alla luce diffusa quanto alla diretta, lasciando le soluzioni in quiete per più giorni senza che si manifestasse la colorazione blu. Se però alla soluzione d'ioduro nella quale gorgogliò l'acido carbonico si aggiunge un piccolissimo cristallo d'iodato potassico, subito si manifesta un'intensa colorazione blu d'ioduro d'amido (1).

In 10 cc. di soluzione di ioduro potassico al 10 %, basta  $\frac{1}{100000}$  ed anco meno d'iodato perchè si produca la colorazione caratteristica dell'iodio.

Questo fatto dimostrerebbe che l'acido carbonico sposta anco a bassa temperatura l'acido iodidrico, che reagendo con l'iodico si decompongono a vicenda rimanendo libero l'iodio.

Però io credo che lo spostamento, dell'acido iodidrico dall'ioduro, per causa dell'acido carbonico, avvenga soltanto quando l'ioduro è in presenza d'iodato.

Se l'acido carbonico solo, spostasse a bassa temperatura l'acido dell'ioduro, una corrente di questo gas, dopo esser passata per lungo tempo sopra quel sale polverizzato, gorgogliando nell'acqua avrebbe dovuto cedere a quest'ultima l'acido iodidrico trasportato, ciò non avviene poichè ripetendo una tale esperienza per varie volte non ho mai trovato reazione d'iodio nell'acqua.

Ma se col joduro puro si polverizza insieme un poco d'iodato e traverso le particelle dei sali mescolati si fa passare una corrente

(1) L'acido carbonico non agisce sull'iodato potassico anco se la soluzione di questo sale si porta all'ebollizione.

di gas acido carbonico, la massa sollecitamente si colora in giallo e nell'acqua si trovano tracce d'iodio (1).

Un altro fatto che conferma quanto ho detto è il seguente: se si distilla una soluzione di ioduro nella quale prima passò per più ore una corrente di acido carbonico, nella parte distillata non si trova iodio, però la distillazione come già avvertii deve essere fatta in un recipiente di platino.

Riguardo poi all'azione della luce diffusa o diretta, sopra l'ioduro potassico puro, trovo ch'essa è nulla. Oltre aver cercato l'iodio libero, senza averlo trovato, nelle soluzioni d'ioduro state per più di un mese alla luce diffusa ed in contatto dell'aria atmosferica, l'ho ricercato pure in una soluzione di questo sale che già da più di un anno faceva parte di un reagentario, ed anco in questo caso ottenni risultato negativo.

Si ha invece una lenta colorazione blu quando la soluzione di ioduro, che sta in contatto dell'aria ed alla luce, contiene dell'iodato, ma ciò veramente non dipende dalla luce, bensì da quella piccola quantità d'acido carbonico che trovasi nell'atmosfera o nelle acque distillate quando sono state per qualche tempo all'aria, o meglio nella boccia a sprazzo (2).

Infatti se la soluzione dell'ioduro e iodato si fa con acqua bollita nel momento e quella, aggiuntavi un poco di soluzione d'amido si tiene protetta dal contatto dell'acido carbonico, resta incolore per più e più giorni anco dopo essere stata qualche ora esposta al sole, mentre che se l'aria contiene acido carbonico lentamente si colora. In questo caso è facile osservare che la colorazione comincia a manifestarsi dall'alto, ove cioè l'aria con acido carbonico sta in contatto con la soluzione. Si può dimostrare sollecitamente e con chiarezza questo fatto con la seguente esperienza. Una soluzione di ioduro puro, nella quale a freddo ha gorgogliato per qualche tempo del gas acido carbonico, si divide in due porzioni, se ne fa bollire una e, quando è fredda, ad ambedue si aggiunge una soluzione di iodato e salda d'amido; immediatamente la colorazione blu si manifesta in quella porzione che tiene sciolto l'acido carbonico, mentre l'altra dalla quale ne fu cacciato resta incolore.

(1) La reazione è sensibilissima se insieme ai due sali si mescola un po' di polvere d'amido.

(2) L'acqua stillata che trovasi in tali boccie contiene sempre dell'acido carbonico per causa del modo col quale da esse si fa uscire.



Quest'ultima a sua volta, si colora quando l'atmosfera che ne tocca la superficie è costituita o contiene acido carbonico.

I fatti esposti provano con evidenza non esser la luce ma l'acido carbonico quello che produce la decomposizione della mescolanza dei due sali, ammesso come ho cercato di mostrare che l'acido carbonico a freddo non sposta l'acido iodidrico dall'ioduro.

Così mi par dimostrato che l'ioduro puro non è decomposto a bassa temperatura dal solo acido carbonico, nè dalla luce sì diffusa che diretta, nè tampoco da questi due agenti uniti insieme, ma che se trovasi iodio libero negli ioduri alcalini, quando sono stati esposti per un certo tempo all'aria, dipende da un poco di iodato che in essi si trova e dall'acido carbonico esistente nell'aria.

Sperimentando poi direttamente sulle carte ozonoscopiche, i risultati ottenuti confermano quanto ho detto.

Le carte preparate con ioduro puro e chiuse umide in larghi tubi da saggio non si colorano tanto che stiano immerse in atmosfera di puro acido carbonico quanto in quella ordinaria e tenute alla luce diffusa od a quella diretta. Se l'ioduro che servi a preparare le carte contiene tracce d'iodato allora la colorazione apparisce, più o meno sollecitamente secondo la quantità d'iodato che trovasi nell'ioduro, sempre però in un'atmosfera che contenga dell'acido carbonico. La reazione è più sollecita nell'acido carbonico puro.

L'azione che questo gas esercita sulla mescolanza d'ioduro e iodato potassico è diminuita, ed anco resa nulla, dalla presenza di un bicarbonato alcalino mentre sappiamo (1) che questo non reagisce sull'iodio libero nè ha influenza sull'ioduro d'amido.

I dati riportati qui sotto mostrano chiaramente il fatto, e provano come l'azione dell'acido carbonico sopra la mescolanza dei due sali abbia un limite.

6 cc. di soluzione con salda d'amido	dopo il passaggio di $\text{CO}_2$ per la durata di $\frac{1}{2}$ ora
che contenevano { 0,050 KI dettero.	Nessuna colorazione dopo 24 ore
{ 0,030 KI 0,00005 $\text{KIO}_3$	colorazione intensa dopo pochi minuti
{ 0,030 KI 0,00005 $\text{KIO}_3$ 0,005 $\text{KHCO}_3$	leggera colorazione dopo 1 ora

(1) Fresenius. *Traité d'analyse chimique quantitat.*, documents analytiques.

{	0,050	KI	leggera	colorazione	dopo 4 ore
	0,00005	KIO <sub>3</sub>			
	0,010	KHCO <sub>3</sub>			
{	0,050	KI	leggera	colorazione	dopo 6 ore
	0,00005	KIO <sub>3</sub>			
	0,015	KHCO <sub>3</sub>			
{	0,050	KI	leggera	colorazione	dopo 12 ore
	0,00005	KIO <sub>3</sub>			
	0,050	KHCO <sub>3</sub>			

Aumentando la quantità del bicarbonato non si ha più colorazione sensibile.

Riassumendo, risulta :

1. Che l'acido carbonico ad alta temperatura sposta l'acido iodidrico dall'ioduro, e non agisce sull'iodato.

2. Che a bassa temperatura non decompone l'ioduro puro.

3. Che si ha iodio libero quando l'acido carbonico trovasi in contatto con ioduro mescolato ad iodato.

4. Che la luce diffusa o diretta non decompone l'ioduro nè la mescolanza di questo con l'iodato.

5. Che la presenza di un bicarbonato alcalino rallenta, ed anco può impedire, l'azione dell'acido carbonico sulla mescolanza dei due sali.

Da ciò che ho detto si vede chiaramente di quale interesse sia l'avere ioduro potassico chimicamente puro da iodato per preparare le carte ozonoscopiche; giacchè, una traccia di questo sale che sia nell'ioduro, e poco acido carbonico che trovasi nell'atmosfera bastano per indurre in errore l'osservatore, nella ricerca dell'ozono.

Sarà dunque buona precauzione di saggiare con l'acido carbonico e salda d'amido qualche centimetro cubo della soluzione d'ioduro destinata alla preparazione delle carte ozonoscopiche prima d'impiegarla per tale scopo.

Firenze, 23 aprile 1881.

---

**Sulla distillazione continua di un miscuglio  
di parecchi liquidi;**

**di B. PORRO.**

---

Nel fascicolo 20 marzo 1881 del *Bulletin de la Société chimique de Paris* trovo accennato nella corrispondenza russa del signor M. A. Krakau, come il Mendeleeff si occupa del modo di distillazione continua di un miscuglio di parecchi liquidi.

Occupandomi da qualche tempo dell'istesso argomento, tanto per

prender data, riferisco benchè incompleti i tentativi fatti ed i risultati ottenuti riservandomi di proseguire le esperienze.

L'apparecchio che mi servì sin'ora in esperienze di laboratorio è il seguente (Tav. I.):

Un tubo IK a pareti sottilissime di vetro della lunghezza di metri 0,60 e del diametro di circa m.0,01 porta ad una estremità una chiavetta di vetro B, ed all'altra estremità opposta termina ad imbuto I, alla distanza di cinque centimetri circa dall'imbuto havvi una tubulatura laterale E.

La parte mediana del tubo IK è avvolta da un manicotto A di vetro che porta due tubulature saldate ai capi opposti ed è destinata ad essere percorsa da una corrente di vapore.

Nella tubulatura E passa un tubo F piegato ad S e che termina ad imbuto, come dalla figura, e nella parte inferiore vi ha un recipiente C simile ad una boccia fiorentina.

Nell'imbuto I si introduce un rettificatore di *Wurtz*, di *Linemann* o di *Henniger e Le Bell*.

Per queste mie prime esperienze io mi servii di un tubo senza reti metalliche e senza bolle; in esso posi un termometro e feci comunicare la tubulatura laterale con un refrigerante.

Il medesimo supporto che con una pinza afferra il manicotto A porta un piattello e su di esso pongo una boccia di Mariotte a scolo costante CL munita di apposita chiave L, ed in essa pongo il liquido a distillare od a frazionare; sotto il recipiente C sta un collettore D.

Apredo la chiave H do la corrente di vapore al manicotto ed apro quindi convenientemente la chiave L; un sottile filo di liquido penetra nel tubo IK, e trovandosi questo ad una temperatura determinata per l'evaporazione del liquido, questo si traduce tosto in vapore, le parti più volatili passano nel refrigerante ed il termometro mi indicherà la temperatura, mentre le parti meno volatili attraverseranno tutto lo spazio riscaldato e si portano nel tubo C e quindi nel recipiente D.

Con questo apparecchio si può con molta comodità distillare delle grandi quantità di etere e di solfuro di carbonio facendo passare nel manicotto del vapore d'acqua e riesce quindi comodissimo per l'uso di laboratorio.

Il liquido da me scelto per la frazionatura fu la benzina commerciale (eteri del petrolio); nel seguente prospetto sono riassunti i risultati ottenuti col piccolo apparecchio da me usato e descritto:

	Volume del liquido che passò nell'appar- recchio	Densità di esso	Tempo impiegato nel passaggio nell'apparecchio	LIQUIDO PASSATO ALLA DISTILLAZIONE			LIQUIDO PASSATO SENZA DISTILLARE
				Volume	Densità	Temperatura segnata dal termometro al passaggio dei vapori	
1	4000 cc.	0,7033 alla temp. 15°,5	ore 2	1000 cc.	0,6778 alla temp. 16°	72°	0,7120 alla temp. 16°
2	2000 »	0,7033    "    15°,5	" 1	220 "	0,6720    "    16°	67°-68°	0,7069    "    16°,5
3	2000 »	0,7033    "    15°,5	" 1	220 "	0,6706    "    16°,5	69°-70°	0,7074    "    16°
4	1000 »	0,7070    "    16°	" 1	30 "	0,6670    "    16°,5	63°	0,6370    "    16°,5
5	1000 »	0,7033    "    15°,5	" 2	520 "	0,6880    "    16°	80°-81°	0,7203    "    17°
6	2000 »	0,6760    "    16°	" 1,20'	1700 "	0,6746    "    14°,5	66°-67°	0,7117    "    15°,5
7	1000 »	0,6746    "    14°,5	" 0,40'	870 "	0,6716    "    15°	63°	0,7087    "    15°,5
8	1000 »	0,6746    "    14°,5	" 0,40'	720 "	0,6675    "    15°	62°	0,6995    "    15°

Se si considera che rimanendo costante la corrente di vapore acquoso della quale mi servii, e che col solo regolare convenientemente le chiavi L e B si ebbero risultati a volontà diversissimi facilmente si comprende come variando ancora la temperatura del vapore, che si fa circolare nel manicotto noi potremo applicare tale sistema a svariatissimi usi, incominciando dalla distillazione completa del liquido sino alla distillazione di sole porzioni più volatili, e noi comprendiamo facilmente come esso possa convenientemente e leggermente modificato servire a molti usi e nel laboratorio non solo ma ben anche nell'industria.

Così per esempio volendo una completa distillazione non si ha che a tenere chiusa la chiave B, se invece non si vogliono estrarre che le parti più volatili di un liquido, si apre totalmente la chiave B facendo così passare il liquido con una certa velocità nell'apparecchio e tanto maggiore sarà questa velocità altrettanto minore sarà la quantità del liquido distillato.

I vantaggi che presenta questo apparecchio, secondo il mio avviso sono i seguenti :

a) La sua azione continua e la regolarità dell'ebollizione.

b) Nel caso di distillazione frazionata di liquido molto volatile ed infiammabile, eliminazione di qualsiasi pericolo d'incendio avendo cura di procurarsi il vapore da locali separati.

c) La minore spesa dell'apparato distillatorio.

Ora veniamo alle applicazioni industriali delle quali è suscettibile e delle quali ho appunto in corso lo studio.

a) Distillazione dei petrolii naturali per la separazione da essi degli olii leggeri.

b) Concentrazione e rettificazione degli alcoli dai liquidi fermentati.

c) Estrazione dell'ammoniaca dalle acque del gas.

d) Concentrazione dell'acido solforico.

e) Nella estrazione degli olii col metodo del solfuro di carbonio o degli eteri del petrolio.

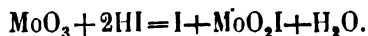
Dal laboratorio della Scuola Municipale di chimica Cavour in Torino.  
14 Maggio 1881.

---

**Nuovo metodo per la valutazione volumetrica  
del molibdeno;**

**DI F. MAURO e L. DANESI.**

Nello studiare alcuni composti del molibdeno cogli alogeni e specialmente quelli coll'iodio e fluoro, abbiamo osservato ciò che pure notò il Kastner (1), che cioè l'anidride molibdica, quando è posta in contatto con una soluzione acquosa d'acido iodidrico, viene ridotta in ossidi inferiori, dal colore prima verde, poscia bleu; mentre si rende libero dell'iodio. Noi però adoperando una soluzione concentrata d'acido iodidrico abbiamo trovato che il liquido assume un colore rosso intenso e che non contiene affatto gli ossidi sopra menzionati. Ha luogo questa reazione, anche a freddo, ogni qualvolta si scioglie un molibdato qualunque nell'acido cloridrico in eccesso, e vi si aggiunga dell'ioduro potassico; ma essa non è completa che dopo un certo tempo, o dopo avere leggermente scaldato. Allora si osserva, che la quantità d'iodio messa in libertà è sempre proporzionale a quella dell'anidride molibdica contenuta nel molibdato, e precisamente nel rapporto di 127 : 144. Ne risulta, come dicemmo, un liquido di colore rosso intenso, che privato dell'iodio, per mezzo dell'iposolfito, resta d'un colore simile a quello d'una soluzione di bicromato potassico, per uno speciale composto che contiene: composto che coll'ammoniaca dà precipitato d'idrato di biossido di molibdeno, dal colore rosso di ruggine, perfettamente simile all'idrato ferrico. Filtrando si ottiene un liquido senza colore, nel quale riscontrasi la presenza dell'anidride molibdica. Questo composto adunque si comporta coll'ammoniaca nello stesso modo del pentacloruro di molibdeno: questo fatto e l'altro più interessante ancora, della costante proporzionalità fra l'iodio reso libero e l'anidride molibdica adoperata, ci permette di poter supporre, che la reazione avvenga secondo l'equazione seguente:



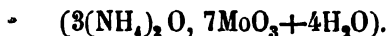
Noi basandoci sui fatti poco innanzi esposti, abbiamo trovato un nuovo modo di valutare volumetricamente il molibdeno nei molibditi. È poichè alla facilità e rapidità di tal metodo, si unisce anche una sufficiente esattezza, abbiamo creduto di una certa utilità il renderlo di pubblica ragione.

(1) Gmelin-Kraut's. Vol. 11, p. 168.

Ecco in qual modo noi operiamo. In un tubo di vetro lungo 25 cent. circa, del diametro interno di circa un cent. ed alquanto rigonfiato in fondo (1), si pone una determinata quantità del molibdato da analizzarsi, variabile, per noi da due a cinque decigrammi e si scioglie con c. c. 2 e  $\frac{1}{2}$  d'acido cloridrico, di densità 1,20 circa. Quindi si scaccia l'aria per mezzo dell'anidride carbonica e si aggiunge un grammo e mezzo d'ioduro potassico disciolto in un egual peso d'acqua. Chiuso poi il tubo alla lampada, lo teniamo nell'acqua bollente per circa un'ora e mezzo. In seguito, dopo completo raffreddamento, si riapre il tubo, si allunga il contenuto con molta acqua, e si versa il tutto in una boccia. Allora si determina l'iodio reso libero, mediante una soluzione *normale ventesima d'iposolfito sodico*: avendo cura in principio di versarla finchè il liquido perduto quasi affatto il color rosso intenso non ha preso un colore rosso giallastro; dopo di che vi s'aggiunge una soluzione d'amido e si continua la valutazione. È indicato esattamente l'istante in cui non resta più traccia d'iodio nel liquido; poichè a tal punto con una sola goccia d'iposolfito, si cambia il colore scuro, che il liquido ha acquistato per l'aggiunta dell'amido, in un giallo aranciato limpidissimo. Determinata così la quantità dell'iodio, con un calcolo facilissimo ne deduciamo quella che gli corrisponde d'acido molibdico; basandoci appunto sul fatto da noi constatato, che 127 parti d'iodio sono rese libere da 144 d'anidride molibdica.

Per le nostre valutazioni ci siamo serviti di tre molibdati, dei quali prima abbiamo verificato la composizione.

#### *Analisi del molibdato ammonico.*



Grammi 2,8063 di molibdato ammonico hanno perduto gr. 0,5175 d'acqua e d'ammoniaca, e ridotti in una corrente d'idrogeno, diedero gr. 2,0352 di biossido di molibdeno, ossia per cento :

	Trovato	Calcolato
$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	18,45 . . .	18,45
$\text{MoO}_3$	81,61 . . .	81,55

Noi abbiamo adottato il numero datoci dalla teoria.

In tutte queste determinazioni adoperammo sempre le stesse quantità d'acido cloridrico e di ioduro potassico che abbiamo sopra indicato.

(1) Servono pure benissimo dei tubi o bocce con tappo smerigliato.

1. Sostanza adoperata gr. 0,3012; anidride molibdica contenutavi gr. 0,24563; iposolfito  $\frac{2}{20}$  normale consumato c.c. 34,1, corrispondenti a gr. 0,21653 d'iodio ed a gr. 0,24552 d'anidride molibdica, ossia per cento 81,51.

2. Sostanza gr. 0,2018,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,16457; iposolfito consumato c.c. 22,85, corrispondenti a gr. 0,14510 di I ed a gr. 0,16452 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,52.

3. Sostanza gr. 0,5003,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,40799; iposolfito consumato c. c. 56,5, corrispondenti a gr. 0,35877 di I ed a gr. 0,40680 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,31.

4. Sostanza gr. 0,2036,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,16522; iposolfito consumato c. c. 22,9, corrispondenti a gr. 0,14541 di I ed a gr. 0,16488 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,38.

5. Sostanza gr. 0,4997,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,40750; iposolfito consumato c.c. 56,35, corrispondenti a gr. 0,35782 di I ed a gr. 0,40572 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,19.

6. Sostanza gr. 0,4683,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,38190; iposolfito consumato c. c. 52,8 corrispondenti a gr. 0,33528 di I ed a gr. 0,38016 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,18.

7. Sostanza gr. 0,5026,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,40987; iposolfito consumato c. c. 57,1, corrispondenti a gr. 0,36258 di I ed a gr. 0,41112 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,79.

8. Sostanza gr. 0,1955,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,15943; iposolfito consumato c. c. 22,15, corrispondenti a gr. 0,14065 di I ed a gr. 0,15948 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,57.

9. (In questa determinazione si riscaldò per più di due ore). Sostanza gr. 0,4919;  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,40114; iposolfito consumato c.c. 56,05, corrispondenti a gr. 0,35592 di I, ossia a gr. 0,40356 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 82,04.

10. (In questa valutazione si riscaldò pure per più di due ore). Sostanza gr. 0,5014,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,40889; iposolfito consumato c.c. 57,15, corrispondenti a gr. 0,36290 di I ed a gr. 0,41148 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 82,07.

11. Sostanza gr. 0,1974,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,16098; iposolfito c.c. 22,3, corrispondenti a gr. 0,14160 di I ed a gr. 0,16056 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,84.

12. (In questa analisi abbiamo adoperato 2 c.c. d'acido cloridrico ed un grammo di ioduro potassico). Sostanza gr. 0,3257;  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,26361; iposolfito consumato c.c. 37, corrispondenti a gr. 0,23495 di I ed a gr. 0,26640 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,79.



13. (Furono adoperati 2 c.c. di acido cloridrico ed un grammo d'ioduro potassico). Sostanza gr. 0,3300,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,26911; iposolfito consumato c.c. 37,3, corrispondenti a gr. 0,23685 di I ed gr. 0,26856 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,38.

*Valutazione alla temperatura ordinaria.*

Abbiamo provato di verificare se la reazione avviene completamente anche lasciando digerire per qualche tempo alla temperatura ordinaria. Ecco i risultati ottenuti :

14. Sostanza gr. 0,3010,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,24546 ; iposolfito consumato c.c. 33,98, corrispondenti a gr. 0,21577 di I ed gr. 0,24466 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,28.

15. Sostanza gr. 0,4015,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,32742 ; iposolfito consumato c.c. 45,2, corrispondenti a gr. 0,28702 di I ed a gr. 0,32544 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,05.

16. Sostanza gr. 0,3021,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,24636; iposolfito consumato c.c. 33,95, corrispondente a gr. 0,21558 di I ed a gr. 0,24444 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 80,91.

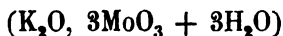
17. Sostanza gr. 0,4018,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,32767; iposolfito consumato c. c. 45,4 corrispondenti a gr. 0,28829 di I ed a gr. 0,32688 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,35.

Le precedenti analisi vengono riassunte nella tabella seguente:

N.°	$\text{MoO}_3$ adoperata	$\text{MoO}_3$ trovata	Per cento
1	0,24563	0,24552	99,95
2	0,16457	0,16452	99,96
3	0,40799	0,40680	99,71
4	0,16522	0,16488	99,79
5	0,40750	0,40572	99,56
6	0,38190	0,38016	99,55
7	0,40987	0,41112	100,29
8	0,15943	0,15948	100,02
9	0,40114	0,40356	100,60
10	0,40889	0,41148	100,64
11	0,16098	0,16056	99,74
12	0,26561	0,26640	100,29
13	0,26911	0,26856	99,79
14	0,24546	0,24466	99,67
15	0,32742	0,32544	99,39
16	0,24636	0,24444	99,21
17	0,32767	0,32688	99,75
Media			99,88

*Valutazione con liquidi diluiti.*

Furono fatte ancora due determinazioni dello stesso sale adoperando soluzioni d'acido cloridrico e d'ioduro potassico allungato del doppio d'acqua. I risultati ottenuti furono cattivi, poichè per una analisi invece di avere 81,55 per cento di  $\text{MoO}_3$ , se ne ottennero 73,27; ed in un'altra 68,65.

*Analisi del trimolibdato potassico.*

In questo sale è stata determinata l'anidride molibdica, trasformandola in molibdato argentario ( $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ ) (1); l'ossido di potassio e l'acqua furono valutati coi soliti metodi. Eccone i risultati:

	Trovato		Calcolato
$\text{K}_2\text{O}$	15,96	. . . .	16,23
$3\text{MoO}_3$	73,89	. . . .	74,46
$3\text{H}_2\text{O}$	9,30	. . . .	9,31

Per le nostre analisi abbiamo usato il detto sale privo d'acqua, perciò contiene 82,10 per cento di  $\text{MoO}_3$ .

1. Sostanza gr. 0,4155,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,34112; iposolfito consumato c. c. 47,2, corrispondenti a gr. 0,29972 di I ed a gr. 0,33984 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,79.

2. Sostanza gr. 0,3077,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,25262; iposolfito consumato c. c. 35,2, corrispondenti a gr. 0,22352 di I ed a gr. 0,25344 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 82,36.

3. Sostanza gr. 0,5008,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,41116; iposolfito consumato c. c. 57 corrispondenti a gr. 0,36195 di I ed a gr. 0,41040 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 81,95.

4. Sostanza gr. 0,2012,  $\text{MoO}_3$  contenutavi gr. 0,16518; iposolfito consumato c. c. 22,98, corrispondenti a gr. 0,14592 di I ed a gr. 0,16546 di  $\text{MoO}_3$ , ossia per cento 82,23.

(1) Mauro, Reale Accademia dei Lincei. Transunti, vol. V, serie 3<sup>a</sup>.

N.°	MoO <sub>3</sub> adoperata	MoO <sub>3</sub> trovata	Per cento
1	0,34112	0,33984	99,62
2	0,25262	0,25344	100,32
3	0,41116	0,41040	99,82
4	0,16518	0,16546	100,16
Media			99,98

*Analisi del trimolibdato sodico ammonico.*



La composizione di questo sale fu verificata nello stesso modo sopra detto pel trimolibdato potassico. I risultati sono i seguenti:

	Trovato	Calcolato
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O . . .	5,06 . . .	5,13
Na <sub>2</sub> O . . .	6,19 . . .	6,11
6MoO <sub>3</sub> . . .	84,79 . . .	85,21
2H <sub>2</sub> O . . .	3,87 . . .	3,55

1. Sostanza gr. 0,4996, MoO<sub>3</sub> contenutavi gr. 0,42571; iposolfito consumato c. c. 59,05, corrispondenti a gr. 0,37497 di I ed a gr. 0,42516 di MoO<sub>3</sub>, ossia per cento 85,10.

2. Sostanza gr. 0,4003, MoO<sub>3</sub> contenutavi gr. 0,34109; iposolfito consumato c. c. 47,18 corrispondenti a gr. 0,29959 ed a gr. 0,33970 di MoO<sub>3</sub>, ossia per cento 84,86.

3. Sostanza gr. 0,3016, MoO<sub>3</sub> contenutavi gr. 0,25699; iposolfito c.c. 35,55, corrispondenti a gr. 0,22564 di I ed a gr. 0,25596 di MoO<sub>3</sub>, ossia per cento 84,87.

4. Sostanza gr. 0,1990, MoO<sub>3</sub> contenutavi gr. 0,16957; iposolfito consumato c. c. 23,6, corrispondenti a gr. 0,14986 di I ed a gr. 0,16992 di MoO<sub>3</sub>, ossia per cento 85,48.

(1) Mauro, *Trimolibdato sodico ammonico*, luogo citato.

N.º	MoO <sub>3</sub> adoperata	MoO <sub>3</sub> trovata	Per cento
1	0,42571	0,42516	99,87
2	0,34109	0,33970	99,59
3	0,25699	0,25596	99,60
4	0,16957	0,16992	100,18
Media			99,81

Finalmente abbiamo esaminato l'influenza esercitata dall'anidride molibdica in eccesso sull'acido iodidrico, distillando in una storta gr.0,6198 di molibdato ammonico sciolti nell'acido cloridrico e gr. 0,2286 d' ioduro potassico. Tutto l'iodio viene reso libero, mentre resta un liquido ed una sostanza in sospensione dal colore bleu, ossido misto di molibdeno, che viene trasformato in acido molibdico dal permanganato potassico. Tanto questa reazione, quanto le combinazioni alogenate del molibdeno, saranno oggetto di ulteriori studii. Si potrebbe approfittare di questa reazione per valutare l'iodio contenuto nei ioduri; infatti con alcune esperienze noi abbiamo avuto dei risultati soddisfacentissimi, migliori assai di quelli che si ottengono adoperando il solfato ferrico ed il solfato di rame.

Da tutto quanto abbiamo sin qui esposto risulta, che la valutazione riesce assai bene quando l'ioduro potassico si adopera in quantità proporzionale a quella dell'anidride molibdica che può essere contenuta nel sale da analizzarsi, ed in un rapporto colla seconda tale da avere poco più di due volte il peso molecolare di quello, per ogni peso molecolare di questa; tuttavia un eccesso non molto grande non influisce sensibilmente sull'esito finale.

Altrettanto dicasi dell'acido cloridrico. Inoltre è da notarsi che nelle valutazioni effettuate impiegando poca sostanza, basta riscaldare anche durante un'ora soltanto; mentre quando se ne impiega molta, può convenire di seguitare il riscaldamento anche per due ore. Prolungando però eccessivamente l'azione del calore, si potrebbe avere un leggero aumento di iodio reso libero, dovuto probabilmente ad una maggiore riduzione.

La reazione è pure completa alla temperatura ordinaria, purchè il molibdato, sciolto nell'acido cloridrico, insieme all'ioduro potassico si lasci digerire per alquante ore. È infine importante di

osservare che non si completa affatto, se non si conservano le concentrazioni che noi abbiamo fissato, poichè è questa una condizione necessaria per la buona riuscita del metodo; i cui risultati, come dalle tavole si rileva, non potrebbero essere migliori.

### **Sopra alcuni composti della serie furfurica;**

**di G. L. CIAMICIAN e DENNSTEDT.**

La stretta relazione, che esiste fra il pirolo ed i composti della serie furfurica, c'indusse a studiare alcuni nuovi derivati dell'acido piromucico.

Questa nota contiene la descrizione del *cianuro furfurico* e dalla *furfurilamina*, sostanza dalla quale noi speriamo poter per eliminazione d'acqua giungere alla piridina:

cianuro furfurico	furfurilamina	piridina
$C_4H_3O.CN$	$C_4H_3O.CH_2NH_2$	$C_5H_5N$

W. Ramsay (1) ha tentato d'ottenere la furfurilamina dall'alcool furfurico cercando di trasformare quest'ultimo in cloruro di furfurile, ma in causa della poca stabilità dell'alcool furfurilico non è riuscito ad avere il cloruro corrispondente. Noi siamo stati più fortunati nei nostri tentativi e partendo dall'acido piromucico e trasformandolo successivamente in cloruro di piromucile e piromucamide abbiamo ottenuto il cianuro furfurico e da questo la furfurilamina.

Il cloruro di piromucile venne preparato secondo la prescrizione di Lies-Bodart (2).

Per trasformarlo in piromucamide abbiamo fatto passare attraverso alla soluzione del cloruro di piromucile in etere anidro una corrente secca di gas ammoniac. Si forma un abbondante precipitato bianco il quale contiene oltre al cloruro d'ammonio quasi tutta la piromucamide, essendo questa pochissimo solubile nell'etere. Per separarla dal sale ammoniac si estrae il precipitato a freddo con alcool assoluto nel quale la piromucamide si scioglie molto facilmente.

(1) Phil. Mag. 1878.

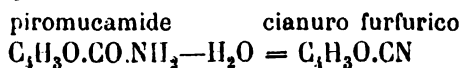
(2) Ann. Chem. Pharm. 100, 327.

Da 53 gr. d'acido piromucico abbiamo ottenuto 33 gr. di piromucamide. La piromucamide sublima facilmente formando delle squamette (od aghi) incolori somigliantissime a quelle che forma l'acido benzoico. Il punto di fusione delle medesime, che fu da noi trovato costante dopo parecchie sublimazioni, differisce di più di 10 gradi da quello che comunemente trovasi nei trattati e dizionari di chimica. La piromucamide fonde a 142-143° invece a che 130° o 132° come dicono gli autori. È solubilissima nell'alcool, meno nell'acqua e pochissimo nell'etere. Riscaldando la piromucamide con anidride fosforica s'ottiene il *nitrile dell'acido piromucico* che può anche chiamarsi *cianuro furfurico*,  $C_4H_3O.CN$  seguendo il Baeyer che propose il nome di « furfur » pel radicale monovalente  $C_4H_3O$ .

La via da noi seguita è questa: si distilla la piromucamide in proporzioni di 5 gr. per volta con un eccesso d'anidride fosforica in piccole storte di vetro. La reazione incomincia al disopra dei 200° e prosegue poi fino che si giunge ad un lieve arroventamento. Passa un liquido colorato in bruno e nelle storte rimane una massa nera e spumosa. Il liquido oleoso ottenuto distilla costantemente fra i 146 e 148°. Da 33 gr. di piromucamide abbiamo ottenuto 15 gr. di nitrile. Il punto d'ebollizione del cianuro furfurico è di 147° alla pressione di mm. 757,8. È un liquido oleoso più pesante dell'acqua che ha un odore di mandorle amare ed un sapore che tende al dolce. Si scioglie pochissimo nell'acqua e si lascia mescolare in qualunque rapporto coll'alcool e l'etere. Appena distillato è perfettamente incoloro ma dopo poche ore prende un color bruno per azione dell'aria dando segni di resinificazione.

Bollito con una soluzione acquosa di potassa caustica svolge ammoniacca e si trasforma in acido piromucico che si può estrarre con etere dalla soluzione acidificata.

Il nuovo composto è dunque senza dubbio il nitrile dell'acido piromucico ottenuto per l'azione disidratante dell'anidride fosforica secondo l'equazione:



Le analisi e la densità di vapore concordano con la formola «  $C_4H_3NO$  ».

I. gr. 0,2293 di sostanza diedero gr. 0,5395 di  $CO_2$  e gr. 0,0700 di  $OH_2$ .

II. gr. 0,2650 di sostanza diedero gr. 0,6235 di  $CO_2$  e gr. 0,0803 di  $OH_2$ .

III. gr. 0,2673 di sostanza diedero gr. 0,6294 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0814 di  $\text{OH}_2$ .

IV. gr. 0,1090 di cianuro furfurico diedero 14,5 c.c. d'azoto a  $20^\circ$  e 760 mm.

In cento parti :

	trovato				calcolato per
	I	II	III	IV	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$
C	64,12	64,18	64,22	—	64,45 C
H	3,39	3,36	3,38	—	3,22 H
N	—	—	—	15,22	15,05 N

#### Densità di vapore (1)

Sostanza impiegata 0,0690 gr.

Peso del mercurio impiegato . . . . 1164 gr.

. . . . . spostato . . . . 343,1 "

Temperatura incipiente . . . . .  $22^\circ$

Temperatura finale (corretta) . . . . .  $181^\circ$

Differenza di pressione nell'apparecchio. 100 mm.

Barometro . . . . . 754,5 mm.

	trovato	calcolato
Densità	46,3	46,5

S'ottiene inoltre il cianuro furfurico distillando la piromucamide sulla polvere di zinco. Si forma però per scomposizione parziale anche dell'acido cianidrico.

Trattando il cianuro furfurico coll'idrogeno nascente si ottiene la *furfurilamina* ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}.\text{CH}_2.\text{NH}_2$ ).

La riduzione non ci ha dato fin'ora che cattivissimi rendimenti, perchè la reazione non procede nettamente formandosi sempre quantità considerevoli d'ammoniaca ed acido piromucico, e poca furfurilamina. Noi abbiamo tentato la riduzione coll'amalgama di sodio in soluzione acida e collo zinco e acido solforico in soluzione acquosa ed alcoolica senza poter migliorare i rendimenti.

La base da noi ottenuta è un liquido incolore più leggero dell'acqua e solubilissimo nella medesima. Ha reazione fortemente alcalina ed un odore disagiata che ricorda quello della conina.

Non abbiamo potuto per ora in causa delle piccole quantità di

(1) Determinata coll'apparecchio di Goldschmidt e G. L. Ciamician Berl. Ber. X, 641.

sostanza determinare con esattezza il suo punto d'ebollizione (probabilmente fra 135°-140°).

La furfurilamina trattata con acido cloridrico concentrato sembra resinificarsi in parte, comportandosi dunque in modo simile al pirolo.

Con acido cloridrico diluito forma un cloridrato che trattato col cloruro di platino forma un cloroplatinato che cristallizza in squamette finissime d' un colore giallo sbiadito.

Le analisi della base libera e del cloroplatinato non concordano perfettamente colla teoria non avendo noi potuto, in causa della piccola quantità di sostanze ottenute purificare sufficientemente l' alcaloide.

gr. 0,2097 della base libera diedero gr 0,4706 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1423 di  $\text{OH}_2$ .

gr.0,2485 di cloroplatinato diedero gr.0,1356 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0610 di  $\text{OH}_2$ .

gr. 0,2547 di cloroplatino diedero gr. 0,0810 di platino.

Il cloroplatino fu seccato nel vuoto sull'acido solforico.

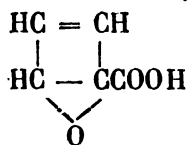
In 100 parti

trovato	calcolato per $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}$
C 61,21	61,85
H 7,54	7,21
trovato	calcolato per $(\text{C}_5\text{H}_7\text{NO} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$
C 20,38	19,79
H 2,72	2,63
Pt 31,80	32,54

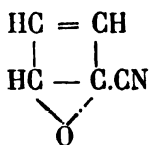
Noi avremo occasione quanto prima di estenderci più lungamente in questa nuova base descrivendola più completamente.

Queste due nuove sostanze servono a completare la serie furfurica e secondo le ricerche del Baeyer (1) sull'acido piromucico e la trasformazione di questo in acido furonico e pimelico, possono venir espresse dalle seguenti formole schematiche:

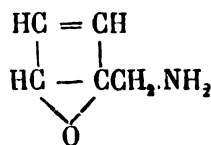
acido piromucico  
(o carbofurfurico)



cianuro  
furfurico



furfurilamina



(1) Berl. Ber. X; 355, 695 e 1460.



È quasi inutile il dire che non possiamo affatto associarci alle vedute di Ramsay che ritiene probabile che i composti della serie furfurica possano venir rappresentati da un nucleo «  $C_4H_3O$  » in forma di catena aperta.

---

**Sulla determinazione del tannino del sommacco:**

**di I. MACAGNO.**

---

Parecchi risultati di analisi ultimamente eseguite nel Laboratorio di questa Stazione Agraria sopra campioni *di sommacco molito* presentati da negozianti della città, che commerciano in questo genere coll'Inghilterra, mi porsero occasione di fare talune indagini sui metodi più comunemente adoperati per dosare il tannino in questo prodotto, che non credo senza interesse per chi si occupa di chimica tecnica e specialmente per coloro che debbono fare di queste analisi a richiesta di commercianti.

Osservai in generale che i buoni sommacchi della regione contengono dal 21 al 29 ed anche al 30 per cento di tannino dosato col processo Löwenthal (1). Gli stessi campioni analizzati invece in Inghilterra per i debiti controlli commerciali diedero gli stessi risultati qui ottenuti nelle quantità di cenere e di acqua, non così per il tannino; gli analizzatori inglesi trovano sempre nei sommacchi da 11 a 16 o tutt'al più 20 per cento di materia tannante.

Una così enorme differenza in campioni che presentano costanza di altri caratteri, non poteva essere attribuita nè ad errori d'analisi, nè a sofisticazioni avvenute durante il viaggio. Bisogna necessariamente che ciò dipenda da diverso modo di calcolare il tannino.

Qualcuno mi faceva osservare che col processo Löwenthal si determinano le materie ossidabili e non il tannino vero, per cui ci potrebbe essere differenza qualora gli analizzatori inglesi seguissero processi basati sull'impiego della gelatina e del cuoio in polvere per precipitare od assorbire la materia tannante. Neanche questo è ammissibile perchè nelle mie determinazioni feci due

(1) Anche *Wurtz* nel suo Dizionario di chimica (p. 166 del t. III) ammette la stessa ricchezza nei sommacchi di Sicilia.

volte il dosaggio delle materie ossidabili, prima sull'infuso naturale di sommacco, poscia sullo stesso infuso sbarazzato prima del tannino mediante gelatina (1); la differenza dei due risultati deve dare la vera sostanza tannica.

Seppi in seguito per mezzo della società dei *Public analysts* di Londra che colà si segue l'antico processo Davy, quello cioè di precipitare il tannino con soluzione di gelatina, raccogliere e seccare il precipitato e moltiplicarne il peso per 0,4. Si sa che non è esatto, tanto più poi quando invece di pesare si vuole dosare volumetricamente con una soluzione titolata, ma in commercio c'è quest'abitudine e bisogna seguirla.

Ho subito supposto che il coefficiente 0,4 fosse la causa di tutte le discordanze avvenute; perciò feci alcuni saggi di confronto, che sono esposti nel seguente quadro. Le infusioni di sommacco vennero fatte con 10 gr. di polvere in un litro d'acqua; ho pure operato su due soluzioni di tannino puro una contenente gr. 2 per litro, l'altra gr. 3,333 in modo da avere artificialmente gli infusi che sarebbero stati ottenuti con sommacchi al 20 ed al 30 % di tannino :

	Tannino (Löwenthal) p. %	Peso del precipitato gelatinoso, prodotto da 100 cc. di soluzione	Tannino (Davy) p. %
1. Infuso di sommacco	21,61	gr. 0,2775	11,10
2.       "              "	24,93	" 0,344	13,76
3.       "              "	29,29	" 0,390	15,60
4. Soluzione di tannino	20,00	" 0,267	10,68
5.       "              "	30,00	" 0,400	16,00

Le cifre della prima e dell'ultima colonna sono evidentemente proporzionali, e specialmente le due ultime ottenute con soluzioni di tannino puro stanno fra loro in esatto rapporto.

Il coefficiente adottato nel processo Löwenthal è quello generalmente ammesso come esatto (63 di acido ossalico corrisponde a 41,57 di acido tannico) e che di fatto risulta tale con una soluzione titolata di tannino puro. Ne deriva che 1 c.c. della soluzione  $\frac{n}{20}$  di permanganato potassico corrisponde a gr. 0,002078

(1) Trovai molto più comodo della gelatina l'impiego del solfato di rame ammoniacale per precipitare il tannino. I risultati concordano, e si ha il vantaggio di avere un liquido che filtra presto; oltre ciò non si è introdotta alcuna materia organica.

di tannino; con questo sistema si ha dunque il vero peso del tannino, semprechè si sottragga l' influenza delle altre materie pure ossidabili col permanganato.

Se in commercio rimane come abitudine un altro sistema, poco monta; si potranno sempre evitare spiacevoli controversie quando si conosca il rapporto dei risultati dei diversi metodi seguiti, cosa questa che non ho trovato in alcuno dei più recenti ed accreditati manuali e che ho ritenuta meritevole di studio.

Secondo i 5 saggi precedenti ecco quali sono le quantità di tannino determinate col processo Davy corrispondenti a 100 del processo Löwenthal:

	Tannino (Löwenthal)	Tannino (Davy)	
1. Sommacco	100	51,36	} media 53,34
2. id	100	55,09	
3. id	100	53,57	
4. Tannino puro	100	53,40	
5. id	100	53,33	

Con questi dati è ben facile costruire una tabella di ragguglio dei due sistemi, onde poter sempre dare il risultato espresso in ambe le maniere ed evitare tanto inutili quanto spiacevoli discussioni. Basterà moltiplicare il risultato Löwenthal per 0,5334 per avere il titolo commercialmente adottato.

Quando però invece di pesare il precipitato gelatinoso secco si opera con una soluzione titolata di gelatina mediante la buretta, allora si hanno in generale dei risultati un poco più elevati. Non si può stabilire un preciso coefficiente di correzione, stantechè i risultati dipendono in grandissima parte dal modo di operare e dalla pratica acquistata nel fissare il punto di fermata.

Un altro sistema adottato da molti analizzatori in Inghilterra per dosare i sommacchi è quello di Gerland, il quale consiste nel precipitare il tannino con una soluzione titolata di tartrato di potassio ed antimonio. Si sciolgono gr. 2,611 di questo sale (seccato a 100°) in un litro d'acqua e si precipita con questa l' infusione di sommacco alla quale si aggiunge prima buona dose di cloruro d' ammonio, circa gr. 8 per ogni 2 gr. di sommacco. Secondo i calcoli di Gerland 1 c.c. di detta soluzione precipita gr. 0,005 di tannino. Per conoscere il termine della reazione si filtra porzione del liquido torbido, operando come per la determinazione volume-

trica dell'acido solforico con cloruro di bario (processo Wildenstein — V. *Fresenius*, anal. quant. pag. 333).

Anche con questo processo si trovano grandissime differenze rispetto ai risultati che si ottengono coi due metodi sopra citati. Ecco alcuni saggi di confronto sui medesimi liquidi tannici dianzi accennati:

	TANNINO P. ‰		
	Löwenthal	Davy	Gerland
1. Sommacco	21,61	11,10	14,38
2. id.	24,93	13,76	16,60
3. id.	29,29	15,60	19,54
4. Soluzione di tannino puro	20,00	10,68	13,32
5. id.	30,00	16,00	20,01

Come vedesi da questi dati, le cifre che si ottengono col metodo Gerland rappresentano i  $\frac{2}{3}$  esattamente della vera quantità di tannino, quella cioè data dal processo Löwenthal, ed anche in questo caso sarà facile il costruire una tavola di ragguaglio per le esigenze del commercio.

La conclusione di tutto questo è che i varii coefficienti determinati dai diversi autori non corrispondono fra loro, e che quando si fanno analisi di materie tannanti sarebbe desiderabile che fosse sempre indicato il processo seguito; diversamente i risultati che si ottengono, oltre ad avere un valore affatto limitato e relativo per chi ha fatto il saggio, possono essere causa di spiacevoli controversie fra gli interessati.

R. Stazione Sperimentale Agraria di Palermo, 26 aprile 1881.

---

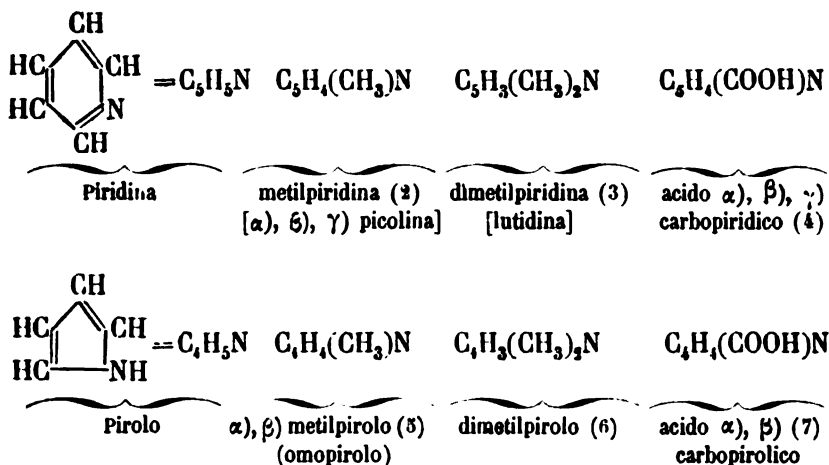
**Sull'azione del cloroformio sul composto potassico  
del pirolo;**

**per G. L. CIAMICIAN e M. DENNSTEDT.**

---

Comparando le formole del pirolo e della piridina e le serie di composti derivanti da queste due sostanze risalta vivamente l'analogia che esiste fra questi due nuclei azotati, analogia che tutti due hanno poi comune col benzolo.

Ammettendo per la piridina la formola di Koerner e pel pirolo quella proposta da Baeyer (1) nel 1870, si hanno le seguenti analogie:



Il pirolo e la piridina danno ambidue origine ad una serie di derivati che risultano per la sostituzione di radicali alcoolici od acidi ai singoli atomi d' idrogeno. Ogni sostituzione produce tanto nel gruppo piridico che nel gruppo pirolico una serie di composti isomeri simili affatto a quelli che si riscontrano nei derivati del benzolo.

Come si rileva da questo specchietto esistono due metilpiroli (omopiroli) corrispondenti alle tre metilpiridine (picoline), e due acidi carbopirolici isomeri che si possono paragonare ai tre acidi carbopiridici.

Il pirolo  $[C_4H_5N]$  apparisce dunque come un gruppo piridico  $[C_5H_5N]$  incompleto (8), che deve aver perciò tendenza di assimilare un quinto atomo di carbonio per trasformarsi in piridina.

(1) Berl. Ber. III, 517.

(2) Weidel, Berl. Ber. XII, 1989-2012.

(3) W. Ramsay Phil. Mag. 1876, 1877, 1878; Weidel e Herzig.

Wiener Monats Hefte I Bel. 1-47.

(4) Weidel Berl. Ber. XII, 1989-2012; Skraup, Berl. Ber. XII, 2331.

(5) Weidel e Ciamician Berl. Ber. XIII, 77; Ciamician, Transunti dell'Acc. dei Lincei V, III Serie.

(6) Weidel e Ciamician Berl. Ber. XIII, 78.

(7) Ciamician Wiener Monats Hefte I, 494, transunti dell'Accademia dei Lincei V, III Serie.

(8) Ciò spiega forse la poca stabilità del pirolo e dei suoi derivati.

Abbenchè già molte volte s'abbia ottenuto il pirolo da sostanze appartenenti alla serie piridica (1) pure finora non è stata ancor mai osservata la trasformazione del pirolo in piridina, e noi abbiamo poco tempo fa comunicato in una nota preliminare delle sperienze che indicano una via per raggiungere lo scopo.

Per azione del cloroformio sul composto potassico del pirolo si ottiene una base che ha la formola d'una CLOROPIRIDINA  $[C_5H_4ClN]$ .

Questa nuova base fu da noi ottenuta nel modo seguente.

Il pirolo venne estratto dall'olio animale per mezzo dello stesso composto potassico. La frazione che contiene il pirolo, distilla fra  $110$  e  $135^\circ$  e venne da prima liberata perfettamente dai nitrili degli acidi grassi ed indi sottoposta ad un'accurata distillazione frazionata per separare tutto ciò che passa al disopra di  $135^\circ$ . Il composto potassico fu ottenuto facendo cadere le pallottole di potassio ad una ad una nell'olio riscaldato a circa  $100^\circ$  in un pallone munito d'un apparecchio a ricadere. Ogni pezzetto di potassio produce un forte sviluppo d'idrogeno trasformandosi in una massa azzurra fusa che dopo pochi secondi prende l'aspetto bianco e cristallino del composto pirolpotassico.

Quando il potassio non agisce che debolmente si lascia raffreddare, si separa filtrando coll'aiuto d'una tromba ad acqua il composto solido dall'olio rimasto inalterato (idrocarburi) e si lava con etere anidro per levare le ultime tracce d'olio rimaste aderenti. — Il composto pirolpotassico ottenuto in tal modo era bianco e cristallino.

Il cloroformio agisce molto violentemente sul composto potassico del pirolo, il liquido si riscalda fino all'ebollizione mentre la maggior parte del composto si trasforma in rosso di pirolo. Per diminuire la resinificazione bisogna diluire il cloroformio coll'etere anidro.

Noi abbiamo seguita la seguente via nella preparazione della nuova base: 50 gr. di composto potassico vengono introdotti in un grande pallone munito d'un apparecchio a ricadere e trattati con 60 gr. di cloroformio (un pò più della quantità calcolata) diluito con 500-600 gr. d'etere anidro. Il miscuglio si riscalda da se fino all'ebollizione colorandosi in bruno oscuro. Dopo circa mezz'ora la reazione incomincia a scemare e bisogna riscaldare il pallone a b. m. per mantenere il liquido in ebollizione per ancora due ore, tempo necessario alla totale scomposizione del composto pirolpotassico. Fatto questo si distilla l'etere che può servire ad una seconda preparazione e si ottiene una massa bruno scura semisolida che ha l'odore pene-

(1) Laiblin. Ann. Chem. Pharm. 195, 129 e Jahresber f. Chemie 1879, 789.

trante della nuova base e che contiene oltre a questa del pirolo inalterato, rosso di pirolo, cloroformio e cloruro potassico.

È molto difficile di liberare perfettamente il nuovo corpo dal pirolo, ed il metodo che noi descriviamo è quello che dopo molti vani tentativi ci è sembrato il migliore.

Il residuo della distillazione a b. m. viene trattato con acqua ed acido cloridrico in eccesso e fatto bollire in una grande capsula di porcellana per resinificare il pirolo. Dopo circa un'ora di ebollizione si lascia raffreddare e si versa il contenuto della capsula in un grande pallone. Il liquido reso alcalino con un eccesso di potassa caustica viene poi distillato con vapor' acqueo. Passa un olio pesante che ha un odore caratteristico e si scioglie in parte nell' acqua che si va raccogliendo nel distillato. Per separare l'olio si distilla aggiungendo sempre un poco di potassa solida ancor una o due volte, si separa l'olio non disciolto con un imbuto a chiavetta, e si estrae i distillati acquosi con etere.

S'ottiene così un liquido incolore che però contiene ancora delle tracce di pirolo che si manifestano sciogliendo la base nell'acido cloridrico e riscaldando la soluzione. Per levare queste ultime tracce si scioglie tutto il liquido in un eccesso d'acido cloridrico concentratissimo e si riscalda la soluzione in un bagno ad olio a 120° per due ore in un apparecchio a ricadere munito d'una colonna di mercurio per effettuare una differenza di pressione di circa un' atmosfera e mezza.

Il contenuto del pallone viene quindi trattato con un eccesso di potassa, distillato di nuovo con vapor acqueo e l'olio ottenuto separato dall' acqua nel modo descritto, seccato con potassa caustica fusa e distillato.

Passa quasi completamente a 148° ad una pressione di mm. 743,5.

La nuova base è un liquido clorurato, oleoso, abbastanza mobile più denso dell'acqua nella quale è notevolmente solubile. È molto rifrangente. Ha un odore penetrante e caratteristico che ricorda oltremodo quello della piridina. La sua reazione è fortemente alcalina e si combina cogli acidi formando dei sali deliquescenti.

Questo corpo non ha più nulla affatto di comune col pirolo ed i suoi derivati. È stabilissimo, non si altera punto se è perfettamente puro nè all'aria nè alla luce mantenendosi perfettamente incolore. Può venire bollito con acido cloridrico o nitrico senza subire alcuna alterazione. Sciolto in acido solforico concentrato e bollita la soluzione si colora lievemente in bruno, però neutralizzando il liquido si riottiene la maggior parte della base inalterata. Questi

caratteri servono eminentemente a distinguere la nuova base dai derivati del pirolo, i quali tutti più o meno facilmente si scompongono per azione degli acidi bollenti trasformandosi in rosso di pirolo.

Le analisi e la determinazione della densità di vapore diedero i numeri che seguono:

I. gr.0,2696 di sostanza diedero gr.0,5220 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0915 di  $\text{OH}_2$ .

II. gr.0,2647 di sostanza diedero 28,5 cc. d'azoto a  $20^\circ$  e 748 mm.

III. gr.0,2548 di sostanza diedero gr. 0,3210 di  $\text{AgCl}$ .

trovato in 100 parti			calcolato per $\text{C}_5\text{H}_4\text{ClN}$
I	II	III	
C 52,80	—	—	52,86
H 3,76	—	—	3,52
Cl —	—	31,47	31,28
N —	12,11	—	12,33
<hr/>			<hr/>
99,84			99,99

#### *Densità di vapore (1)*

Sostanza impiegata . . . . .	gr.0,0843
Peso del mercurio impiegato . . . . .	1154
Peso del mercurio spostato . . . . .	364,5
Temperatura incipiente . . . . .	$230^\circ$
Temperatura finale (corretta) . . . . .	$183^\circ$
Differenza di pressione nell'apparecchio . mm.	84
Barometro . . . . .	mm.747

	trovata	calcolata
Densità	57,0	56,75

#### *Cloridrato* $[\text{C}_5\text{H}_4\text{ClN.HCl}]$

Svaporando la soluzione della base nell'acido cloridrico nel vuoto s'ottiene una massa incolore formata di grossi cristalli di lucentezza vitrea. Il cloridrato è oltremodo deliquescente. Bollendo la soluzione

(1) Determinata coll'apparecchio di Gotschmiedt e Ciamiciann Ber. X, 641.



acquosa il sale si dissocia parzialmente rimettendo la base in libertà. È noto che similmente si comporta anche il cloridrato della mono- e bibromopiridina descritte recentemente da Hofmann (1).

**Cloroplatinato**  $[(C_5H_4ClN.HCl)_2PtCl_4 + H_2O]$

Se si tratta una soluzione della base in acido cloridrico concentrato col cloruro di platino s'ottiene dopo poco tempo un precipitato di finissimi aghi debolmente colorati. Questi cristalli sono il cloroplatinato senz'acqua di cristallizzazione. Se la soluzione è più diluita si depongono per svaporamento nel vuoto sull'acido solforico dei prismi d'una lunghezza di parecchi millimetri d'un colore giallo ranciato. Questi cristalli contengono una molecola d'acqua che incominciano a perdere spontaneamente stando esposti all'aria, per cui i cristalli perdono la loro lucentezza e prendono un colore più chiaro. Ciò avviene più presto e completamente seccando il cloroplatinato nel vuoto sopra l'acido solforico.

Le analisi diedero i seguenti numeri :

gr. 0,4295 di cloroplatinato seccato fra carta perdettero nel vuoto sull'acido solforico gr. 0,0109 d'acqua.

Su 100 parti.

trovato

calcolato per  
 $(C_5H_4ClNHCl)_2PtCl_4 + OH_2$

$H_2O$  2,54

2,74

I. gr. 0,3525 di cloroplatinato seccato nel vuoto diedero gr. 0,2415 di  $CO_2$  e gr. 0,0543 di  $OH_2$ .

II. gr. 0,2670 di cloroplatinato seccato nel vuoto diedero gr. 0,4666 di  $AgCl$ .

III. gr. 0,2275 di cloroplatinato seccato nel vuoto diedero gr. 0,4080 di  $AgCl$ .

IV. gr. 0,4071 di cloroplatinato seccato nel vuoto diedero per calcinazione gr. 0,0330 di platino.

V. gr. 0,4693 di cloroplatinato seccato nel vuoto diedero per calcinazione gr. 0,1440 di platino.

trovato in 100 parti

calcolato per.  
 $(C_5H_4ClN.HCl)_2PtCl_4$

	I	II	III	IV	V	
C	18,68	—	—	—	—	18,78
H	1,71	—	—	—	—	1,56
Cl	—	43,21	44,41	—	—	44,41
Pt	—	—	—	30,81	30,67	30,87

(1) Berl. Ber. XII, 988.

Lo studio cristallografico di questo sale è stato eseguito nel museo di mineralogia del Prof. Strüver dal Sig. Ingegnere G. La Valle il quale ebbe la gentilezza di comunicarci quanto segue :

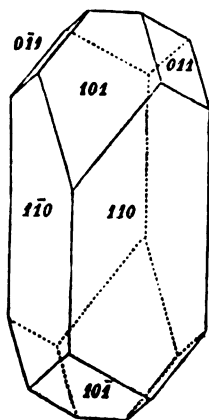
« Sistema cristallino. Monoclino »

« Costanti :  $a : b : c = 1,1966 : 1 : 1,1718$  »

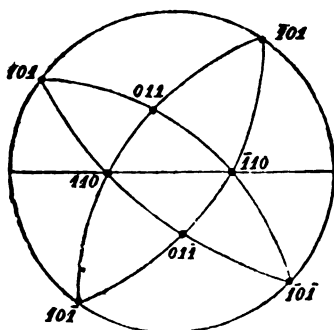
$$\gamma = + X : + Z = 109^\circ 48'$$

« Forme osservate : (110), (101), ( $\bar{1}01$ ), (011)

« Combinazioni idem



Angoli	Misurati	Calcolati
110 : $\bar{1}10$	83° 13' 30''	—
110 : 101	57° 17'	—
$\bar{1}10$ : $\bar{1}01$	68° 03'	—
101 : $\bar{1}01$	88° 43'	88° 43' 30''
110 : 011	45° 06'	45° 10' 50''
011 : $\bar{1}01$	66° 29'	66° 46' 10''
110 : 011	65° 56'	66° 15'
011 : 101	56° 34'	56° 28'



« Sfaldatura perfetta (110), in tracce ( $\bar{1}01$ )

« Proprietà ottiche : Sulla faccia 110 un piano di massima estinzione, è quasi parallelo allo spigolo [110 :  $\bar{1}10$ ].

« I cristalli generalmente si presentano col prisma 110 molto allungato e quasi tutti hanno le faccie come in figura ».

Il cloroplatinato è poco solubile nell'acqua, pochissimo nell'alcool e punto nell'etere.

Bollendo coll' acqua si scompone in modo analogo al cloroplatinato di piridina osservato e descritto da Anderson (1).

Trattando il cloroplatinato, seccato sull'acido solforico nel vuoto, coll'acqua, si osserva da prima che al colore pallido del sale privo d'acqua succede il giallo carico del composto idrato. Riscaldando non avviene soluzione ma bensì si vede il cloroplatinato mutare nuovamente colore trasformandosi in una polvere del colore dello zolfo, affatto insolubile nell'acqua negli acidi e nell'alcool. Per rendere completa la trasformazione bisogna far bollire il cloroplatinato per più ore. Se si interrompe l'ebollizione troppo presto si ottiene filtrando un liquido che deposita pel raffreddamento delle pagliuzze d'un colore giallo d'oro e di lucentezza metallica.

Anche il cloroplatinato di piridina subisce per l'ebollizione con acqua secondo Anderson una simile scomposizione e si forma per eliminazione di acido cloridrico la *platinopiridina*  $(C_5H_5N.Cl)_2PtCl_2$ .

Nel nostro caso era da prevedersi la formazione d'un corpo della formola  $(C_5H_4Cl.N.Cl)_2PtCl_2$ , e l'esperienza venne a confermare la supposizione.

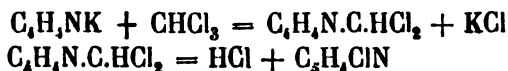
La valutazione del platino nel prodotto ottenuto per ebollizione del cloroplatinato della nuova base coll'acqua diede i seguenti numeri :

gr.0,2573 di sostanza diedero gr.0,0890 di platino.

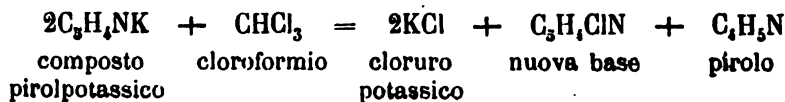
In 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_5H_4Cl.N.Cl)_2PtCl_2$
Pt	34,59	34,84

Dalle sperienze or descritte risulta che il composto potassico del pirolo si trasforma per azione del cloroformio in una nuova base della formola  $C_5H_4ClN$ . Questa trasformazione deve avvenire secondo le seguenti equazioni:



L'acido cloridrico agisce poi probabilmente sopra un'altra molecola del composto piropotassico scomponendolo in pirolo e cloruro potassico in modo che si può riassumere tutta la reazione nell'equazione seguente :



Il rendimento è cattivo e non ascende che al 10 % circa della quantità teorica.

La causa ne è che il cloroformio resinifica in gran parte il composto pirolpotassico e massime se il cloroformio non è abbastanza diluito.

La reazione è, come si vede, un po' simile a quella del cloroformio sulle amine, ma non può dirsi generale perchè gli altri imido composti come p. e. il carbazolo non si comportano come il pirolo. La combinazione potassica del carbazolo riscaldata in tubi chiusi col cloroformio si trasforma di nuovo in carbazolo.

Sembra essere un carattere speciale del radicale del pirolo  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$  quello di aggiungere il gruppo  $\text{ }^{111}\text{CCl}$ .

### *Azione dell'idrogeno nascente.*

Il cloro è sì fortemente legato al carbonio nella base che abbiamo descritta da resistere all'azione dei più violenti mezzi di riduzione.

Noi non abbiamo potuto in nessun modo levare il cloro dalla base ottenuta dal pirolo. È un caso che ricorda il comportamento dei composti clorurati della serie aromatica.

Noi abbiamo tentato invano l'azione dell'acido iodidrico in soluzione acquosa, d'una soluzione satura d'acido iodidrico nell'acido acetico glaciale, dell'acido iodidrico e fosforo e dell'acido iodidrico in presenza di ioduro potassico. La polvere di zinco e l'idruro di sodio (1) pure non valsero a raggiungere lo scopo.

L'amalgama di sodio in soluzione alcalina od acida e lo zinco ed acido cloridrico danno un prodotto di addizione d'idrogeno senza sostituire il cloro.

La reazione produce inoltre una considerevole quantità d'ammoniaca in modo che il rendimento della base idrurata è molto cattivo. Questo comportamento ricorda l'azione dell'idrogeno nascente sugli acidi carbopiridici (2) che pure si scompongono in ammoniaca e sostanze non azotate.

La quantità della base ottenuta, che è solubilissima nell'acqua, non era tale da permettere di determinare il punto di ebollizione e

(1) Annales de Chimie et de physique, V, 2, 273.

(2) Vedi Weidel Berl. Ber. XII, 201.

di analizzarla allo stato libero e però ci siamo serviti del cloroplatinato.

Trattando la soluzione della base nell'acido cloridrico col cloruro di platino si ha da prima un precipitato di pagliuzze d'un colore giallo d'oro che sono il sale privo d'acqua. Per lento svaporamento si depongono poi dei grossi cristalli d'un colore giallo ranciato che sono il cloroplatinato con una molecola d'acqua di cristallizzazione. I cristalli perdono l'acqua stando esposti all'aria e meglio ancora e completamente nel vuoto.

È molto difficile di separare l'alcaloide dall'ammoniaca che si forma nella reazione e noi abbiamo raggiunto lo scopo nel modo seguente.

La soluzione acquosa della base ottenuta distillando col vapor acqueo il liquido reso alcalino nel quale erasi operata la riduzione venne estratto con etere e il residuo dello svaporamento della soluzione eterea sciolto in acido cloridrico e precipitato parzialmente col cloruro di platino.

Le ultime frazioni non contengono più ammoniaca.

Le analisi fatte con saggi seccati nel vuoto sull'acido solforico diedero numeri che rendono probabile la formola  $(C_5H_{10}ClN.HCl)_2PtCl_4$  che corrisponderebbe alla base  $C_5H_4ClN$  con 6 atomi d'idrogeno addizionali « $C_5H_{10}ClN$ ».

I. gr. 0,2755 di sostanza diedero gr. 0,1945 di  $CO_2$  e gr. 0,1011 di  $OH_2$ .

II. gr. 0,3963 di sostanza diedero gr. 0,2661 di  $CO_2$  e gr. 0,1312 di  $OH_2$ .

III. gr. 0,2424 di sostanza diedero gr. 0,4207 di  $AgCl$ .

IV. gr. 0,3223 di sostanza diedero gr. 0,0970 di  $Pt$ .

	trovato				calcolato per $(C_5H_{10}ClN.HCl)_2PtCl_4$
	I	II	III	IV	
C	18,57	18,31	—	—	18,42
H	3,93	3,67	—	—	3,38
Cl	—	—	43,02	—	43,60
Pt	—	—	—	30,09	30,30

La determinazione cristallografica di questo sale è stata pure fatta dal Sig. Ingegnere G. La Valle che volle comunicarci quanto segue :

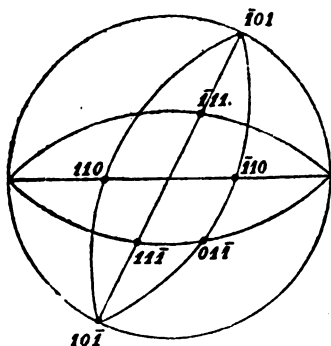
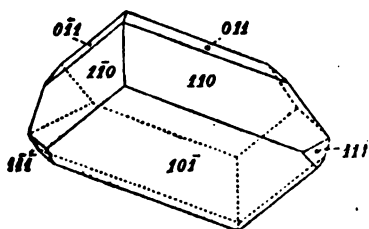
« Sistema cristallino : « Monoclino »

« Costanti :  $a : b : c = 1,2093 : 1 : 1,0938$ .

$$« \eta := + X : + Z = 113^\circ 55' 20''$$

« Forme osservate :  $(110)$ ,  $(\bar{1}01)$ ,  $(011)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}1)$

« Combinazioni idem.



Angoli	Misurati	Calcolati
$110 : \bar{1}10$	$84^\circ 16'$	—
$\bar{1}01 : \bar{1}10$	$71^\circ 15'$	—
$011 : 110$	$44^\circ 13'$	—
$\bar{1}01 : \bar{1}11$	$43^\circ 52'$	$43^\circ 50'$

« Sfaldatura mediocre  $(\bar{1}01)$ , in tracce  $(110)$ .

« Proprietà ottiche: Un piano di massima estinzione fa, sulla faccia  $110$  un angolo di  $53^\circ$  circa con lo spigolo  $[110 : \bar{1}10]$ .

« I cristalli si presentano tutti con la forma  $\bar{1}01$  molto sviluppata ed hanno costantemente la faccia  $\bar{1}11$ . »

Abbenchè noi non siamo riusciti di sostituire nella base descritta l'idrogeno al cloro e di ottenere così realmente la piridina, pure i caratteri ed il comportamento della base ottenuta dal pirolo sono tali da quasi escludere ogni altra possibilità sulla costituzione della medesima.

Non pertanto dovendo dare un nome alla nuova sostanza e non avendo noi potuto dimostrare che essa sia realmente una delle tre cloropiridine non essendo finora conosciuto nessuno di questi corpi noi la chiameremo per ora *isocloropiridina* per tener conto della possibilità, abbenchè poco probabile, che il corpo da noi scoperto possa essere un derivato clorurato d'un isomero della piridina.

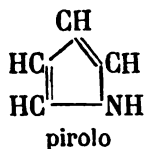
Per ultimo non ci sembra inopportuno di sottoporre ad una discussione le formole del pirolo che sono ora comunemente usate

e di vedere in che relazione stia colle medesime la formola del nuovo alcaloide.

Il primo a proporre una formola schematica pel pirolo è stato Limpricht (1) che lo riguardò come un' amina del nucleo ipotetico « tetrolo ».

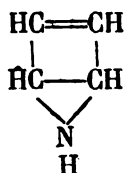
Ben presto però le ricerche fatte sul pirolo da Baeyer, Luha-  
vin, Bell, R. Schiff ed altri dimostrarono erronea questa veduta e  
venne stabilito essere il pirolo una base secondaria od imidica col  
gruppo NH invece di  $\text{NH}_2$ .

Nel 1870 Baeyer (2) propose pel pirolo la formola :



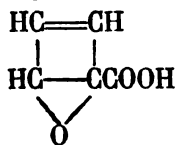
la quale serve a spiegare benissimo quasi tutte le reazioni ed il com-  
portamento di questo corpo.

Però tenendo conto delle relazioni che esistono fra il pirolo e  
l'acido piromucico sembra più probabile la formola adoperata da R.  
Schiff (3) nel 1877,

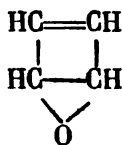


che sta in stretta relazione colla formola dell'acido piromucico e del  
furfurano:

acido piromucico



furfurano



le quali spiegano come dimostrò il Baeyer (4) nello stesso anno ,

(1) Berl. Ber. 2. 211.

(2) Berl. Ber. 3, 517 (Baeyer e Emmerling).

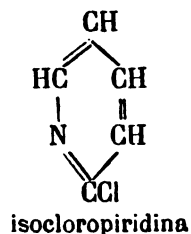
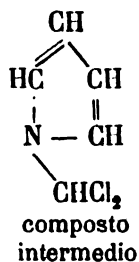
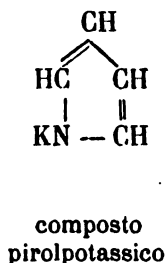
(3) Berl. Ber. 10, 1193, 1500.

(4) Berl. Ber. 10, 355, 695, 1360.

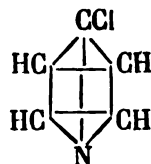
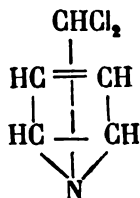
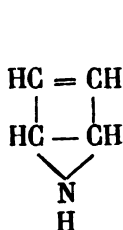
soddisfacentemente la formazione dell'acido fumarico e dell'acido funonico e pimelico.

Partendo da queste due diverse formole del pirolo si giunge a due differenti formole per l'isocloropiridina.

Dalla prima risulterebbe



per la nuova base una formola con 3 legami semplici e 3 legami doppi, dalla seconda che è più probabile risulterebbe invece



per l'isocloropiridina una formola con 9 legami semplici ovvero una formola corrispondente alla formola prismatica del benzolo.

Il fatto che il nucleo del pirol  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$  si addiziona al gruppo  $^{111}\text{CCl}$  rende a nostro avviso molto probabile l'ipotesi che il radicale del pirolo sia anche trivalente cioè che il pirolo contenga una sola lacuna.

Secondo le vedute svolte recentemente da diversi autori e tenendo conto della grande stabilità del nuovo composto sembra anche da questo lato più probabile la formola prismatica.

Se la base ottenuta dal pirolo è realmente, come tutto lo accenna, una cloropiridina, la piridina sarebbe meglio espressa da una formola prismatica che da quella ora comunemente usata.

#### *Azione del cloroformio sul composto potassico dell'omopirolo (metilpirolo)*

Il cloroformio agisce anche sul composto potassico del primo



omologo del pirolo, dell'omopirolo, dando origine ad una base omologa alla isocloropiridina.

Però siccome l'omopirolo ricavato dall'olio animale è, come ha dimostrato recentemente uno di noi, un miscuglio di due isomeri (1), apparisce molto probabile che anche l'alcaloide risultante dall'azione del cloroformio sia una mescolanza di due sostanze differenti soltanto per la posizione relativa del gruppo metilico in rispetto all'azoto.

Noi per ora non abbiamo fatto che delle ricerche preliminari e le pubblichiamo quale appendice alla descrizione dell'isocloropiridina per dimostrare che la reazione del cloroformio è generale per gli omologhi del pirolo.

Il cloroformio agisce già a temperatura ordinaria sul composto potassico dell'omopirolo abbenchè un po' meno energicamente che sul composto del pirolo.

L'operazione viene eseguita in modo identico a quello già descritto, bisogna solamente per liberare la nuova base dalle ultime tracce di omopirolo riscaldarla con acido cloridrico a 180° in tubi chiusi perchè l'omopirolo resiste più del pirolo all'azione degli acidi.

Si ottiene un liquido incolore più denso dell'acqua e un poco meno solubile nella medesima dell'isocloropiridina, d'un odore quasi identico a questa sostanza. Bolle fra 160° e 170° il che dimostra essere realmente un miscuglio di più corpi.

Ha reazione fortemente alcalina e si scioglie negli acidi formando sali. Il cloridrato si scompone bollendo la soluzione acquosa. Col cloruro di platino s'ottiene un cloroplatinato in forma di cristalli giallo-ranciati che diedero risultati analitici corrispondenti alla formula:



Le analisi sono state fatte con saggi seccati nel vuoto sull'acido solforico.

I. gr. 0,2662 di sostanza diedero gr. 0,2084 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0514 di OH<sub>2</sub>.

II. gr. 0,2334 di sostanza diedero gr. 0,4032 di AgCl.

III. gr. 0,1996 di sostanza diedero gr. 0,0596 di platino.

(1) G. L. Ciamician, Transunti Vol. 5, III serie (marzo).

In 100 parti :

	numeri trovati			calcolati per la formola (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ClN.HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
	I	II	III	
C	21,32	—	—	21,58
H	2,15	—	—	2,09
Cl	—	42,76	—	42,56
Pt	—	—	29,35	29,57

Da quest'analisi risulta essere realmente la sostanza ottenuta dall'omopirolo un miscuglio di corpi della formola:



e probabilmente un miscuglio di due *cloropicoline*.

Roma. Istituto Chimico.

**Gli acidi biliari nelle ricerche tossicologiche  
e la natura chimica delle  
Ptomaine o alcaloidi cadaverici del Selmi;**

**del Prof. ADOLFO CASALI**

(Estratto dell'autore)

Nella tornata del 28 p. p. Maggio il socio Prof. Adolfo Casali leggeva alla Accademia Medico-Chirurgica di Ferrara una lunga memoria, corredata da molteplici esperienze, che si sta pubblicando, intorno agli *Acidi biliari* nelle ricerche tossicologiche e sulla natura chimica delle *Ptomaine od Alcaloidi cadaverici* del Selmi.

Nel concetto che la secrezione biliare, per l'azione antisettica di cui sarebbe dotata, si mantenesse fino ad un certo punto inalterata nei visceri durante la putrefazione e che i più importanti componenti della bile (*acido taurocolico o coleico ed acido colico o glicocolico*), i quali, per il modo con cui generalmente vengono condizionati i visceri destinati alle ricerche chimico-legali, potessero

esistere nelle prefate materie, l'autore fu indotto ad istituire minuziose ed esatte ricerche.

Operando con tutte le cautele prescritte nei processi generali suggerite dallo *Stas*, *Ustar ed Erdmann e Selmi*, dei quali ad arte ebbe a servirsene in differenti casi; egli riescì a constatare più volte nei residui ottenuti la manifestazione evidente della presenza degli acidi stessi, e per di più che i principi medesimi e forse qualche loro derivato, possono per tracce variabili e talora anche rilevanti inquinare i prodotti finali ridotti allo stato di estrema purezza dal trattamento dei residui stessi per la estrazione dei *glucosidi*, *alcaloidi* e *ptomaine*.

Se non che siccome gli acidi *coleico* e *colico* s'attengono alle combinazioni *amidiche* e sono capaci per idratazione di sdoppiarsi in un acido comune (*acido colalico*) e in due gruppi amidati, la *taurina* e la *glicocolle* e siccome sovra tutte le altre combinazioni amidiche, l'*acido nitroso* reagisce anche sugli acidi biliari, come si trattasse di amide libere, (tanto meglio poi sulla *taurina* e sulla *glicocolle*), avvenendo cioè sviluppo completo dell'*azoto* dei due corpi reagenti, mentre si ricostituisce l'acido di cui l'amide racchiudeva il radicale, così l'autore riescì a constatare che il fenomeno avviene altresì coi sali alcalini degli acidi biliari separatamente e nel loro miscuglio naturale (*cristalli di Platner*). Alle prove specifiche della presenza degli acidi biliari (reazione *Pettenkoffer*, reazione *Casali*) nei prefati residui avendo fatto antecedere com'era naturale quello dell'*acido nitroso* ed avvertito lo sviluppo d'*azoto*, fu indotto a saggiare con esso tutti i residui rappresentanti i *glucosidi*, gli *alcaloidi* e le *ptomaine* delle diverse operazioni istituite su visceri e rimarcò con grande sorpresa che sebbene si trattasse di sostanze depurate aveva sempre luogo lo stesso sviluppo di gas *azoto* tanto a freddo quanto e meglio per un lieve riscaldamento del miscuglio.

Nè il fenomeno poteva attribuirsi a sviluppo di altro principio gassoso, ad es. il *diossido di carbonio*, dacchè oltre all'agire nelle volute condizioni di acidulamento o d'alcalinità delle sostanze in esame, ebbe cura di provocarlo, come prova di conferma e di avvertirlo con altri reagenti: vale a dire col reattivo *Leconte* o reattivo *Davy* (ipoclorito di sodio) col reattivo *Yvon* (ipobromito di sodio) cui aggiunse l'acido solforico contenente biossido di nitrogeno.

La costanza dell'importante fenomeno caratteristico delle amidi condusse l'A. a istituire nuove e molteplici esperienze al fine di constatarlo nella sua entità e natura.

Le esperienze vennero fatte su carne muscolare (5 chilog.) di

cavallo, ed una certa quantità di formaggio di Gorgonzola di ben nota provenienza; il tutto in istato di inoltrata putrefazione.

Sovra due saggi della carne putrefatta si applicarono distintamente il metodo *Stas* e quello di *Uslar* ed *Erdmann* : sopra un terzo saggio di carne e sul formaggio si procedette col metodo del *Selmi*, e le esperienze furono istituite sui prodotti ottenuti, e dirette tanto a rilevarne il carattere di *alcaloidi* o di *ptomaine*, quanto a stabilire la loro natura di *composti amidati*. Avvertite infatti le reazioni generali degli alcaloidi sui prodotti stessi, se ne rilevò in modo inoppugnabile la natura amidica, e la presenza di combinazioni amide si manifestò inoltre assai riccamente anche sui diversi prodotti secondarii delle citate sostanze.

Dall'insieme delle operazioni e dai risultati emergerebbe secondo l'A. che :

o le *ptomaine*, tali e quali si estricano dal loro maggior grado di purezza dalle materie animali, sono sempre e ad esuberanza accompagnate da *composti amidici*;

o le *ptomaine* medesime non sono altro che *amidi* più o meno molecularmente complesse, e però diverse tra loro per una somma di caratteri chimici e fisici (composizione, solubilità, ecc.)

L'A. propende per la seconda ipotesi tanto sotto il punto di vista puramente teorico quanto in ordine alla natura chimica delle sostanze azotate a funzione basica che normalmente si riscontrano negli organismi animali e nei prodotti di metamorfosi che s'ingenerano dai medesimi per putrefazione.

La molecola dei veri alcaloidi egli soggiunge è complessa e d'ignota struttura, mentre i principii azotati basici delle materie animali possiedono per controverso una molecola assai semplice e di ben stabilita struttura. I primi resistono inalterati alle azioni per le quali si modificano profondamente e si distruggono i secondi, gli uni sono basi energiche, gli altri invece godono quasi sempre della doppia funzione di base e di acido.

Accomunare le basi vegetali, le basi animali e le *ptomaine* in una sola classe quella degli *alcaloidi* (ciò che sembra omai penetrato nella generale convinzione) è un errore perchè si sarebbe condotti a credere che i processi di elaborazione della materia degli organismi vegetali viventi e i processi di putrefazione che traggono in isfacelo la materia già organizzata, abbiano ad equivalersi e però tornerebbe necessario l'assimilare fra loro gli atti biologici e gli atti putrefattivi creando un parallelismo che non può esistere.

Le amine formate in natura, è necessario confessare che sono

in numero assai limitato e che forse non devousi giudicare veri *edotti*, mentre nello stato attuale delle cognizioni chimiche non può stabilirsi una stretta relazione tra esse e i veri alcaloidi. Gli albuminoidi secondo i più recenti lavori, dovrebbero considerarsi combinazioni amidate assai complesse: d'altronde di *composti amidici* nel vero senso, se ne rinvencono normalmente negli umori e nelle secrezioni (urea, butalamina, leucina, ecc.) mentre secondo una nuova sperienza dell'A. le *materie animalizzate* esistenti nel fiato sarebbero rappresentate pure da *amidi*: tutto ciò conduce l'A. ad ammettere senza esitanza che, anzichè *alcaloidi*, si abbiano nella putrefazione *composti amidici*; e che d'ora innanzi non si debba parlare di *ptomaine* nel senso di *veri alcaloidi*, sibbene di derivati cadaverici di natura *amidica* ben differenti dagli alcaloidi stessi e dalle amine: differenza assai rimarchevole e che non può a meno di riescire di somma importanza in fisiologia ed in tossicologia, dacchè a tutto quanto è conosciuto pei lavori di molti chimici, micologi e fisiologi, intorno all'ufficio dell'aria sulle materie putrefattive, alle cause della putrefazione ed alla natura dei prodotti che s'ingenerano, verrebbe ad aggiungersi una nuova nozione non destituita d'interesse: cioè che le materie albuminoidi e sost'anze vicine, mantengono nel decomorsi (anche fuori della vita) inalterata la stessa forma organica dall'A. chiamata *forma tipica*, che si riscontra costantemente nei prodotti più importanti della *disassimilazione*; quella cioè di *combinazioni amidate*: forma che è distrutta soltanto nell'ultimo studio putrefattivo, nell'istante cioè nel quale la materia, mano mano discendendo la scala dell'organizzazione fa passaggio alla materia minerale.

L'eliminazione dell'azoto organico, in vita ed in morte degli animali avverrebbe per l'intermedio di sostanze aventi una medesima funzione ed una costituzione molto vicina: i *composti amidati*. — Per la nuova nozione che le *ptomaine* od *alcaloidi cadaverici*, non sono altro che *combinazioni amidiche* ci troviamo al grado di renderci ragione di molti fatti che non si potevano altrimenti interpretare, e cioè: perchè si possano ritrarre *ptomaine* dalle carni fresche, dall'albumi e dalle carni conservate: perchè fra le *ptomaine* stesse se ne abbiano di acide e di basiche, tutte forse dotate della doppia funzione; perchè si riscontrino *ptomaine* di derivazione putrefattiva dotate della facoltà di volatilizzare; dipendendo ciò forse dall'ingente numero e varietà delle *amidi* (*amidi neutre* ed *acide* od *acidi diversi*, *amido-amine*, *eteri amidici*, *alcalamidi*, *ametane*, ecc.): perchè siansi segnalate reazioni sulla prima alcalina delle *ptomaine*

*volatili* ed in seguito neutra; perchè siansi constatati caratteri organolettici variabilissimi delle *ptomaine* (sapore, odore). — A tali caratteri l'A. non dà molta importanza, perchè eminentemente relativi ma parlando dell'odore trova probabile una spiegazione razionale, nel presagire che si tratta di eteri composti, analoghi a quelli delle così dette essenze artificiali; la formazione dei quali dai composti amidici è spiegabilissima: perchè infine classificate le *ptomaine* nella famiglia delle combinazioni amideate, ad esse si rannoderebbe buon numero di sostanze derivanti per sdoppiamento, per ossidazione, o per altra metamorfosi delle materie proteiche, e che per la loro recente scoperta e il poco studio che s'ebbero non si evitò a classarle fra le *ptomaine*: tali gli *alcaloidi* di ascesso (Spica), quelli della paglia putrefatta del *Patern*), la *zeina* del *Brugnatelli*; sostanze che devono considerarsi *amidi*, dacchè come fa osservare l'A. di albuminoidi che negli organismi vegetali si trasformano in composti *amidati*, scambiabili cogli *alcaloidi*, ne offre esempio ben accertato la fisiologia-botanica nel fatto che nelle piante messe a vegetare all'oscuro si produce *asparagina* (acido-amido aspartico) il che può ammettersi e pei semi e per gli steli in cui non è ancora spenta la vitalità.

L'A. a completare lo studio delle sostanze cadaveriche già considerate *alcaloidi* o *ptomaine* e che invece spettano come ha dimostrato a *combinazioni amideate*, invita gli scienziati a farne studio, lieto che la conoscenza della natura chimica dei supposti *alcaloidi cadaverici*, costituisce un fatto di altissimo rilievo per lo studio delle *amidi* stesse, e della putrefazione.

Rispetto all'azione fisiologica delle *amidi cadaveriche* dichiara di non avere istituita esperienza alcuna, che però per quanto s'invochi l'azione modificatrice e paralizzante del succo gastrico non gli sembra si possa tra la maniera di comportarsi degli alcaloidi vegetali ingeriti od iniettati e quella delle *ptomaine* per semplice iniezione stabilire un raffronto serio: dacchè rimane sempre un fatto fino ad oggi inesplicato la perfetta *impunità froiologica* che godono i numerosi mangiatori di materie cadaveriche.

Per lo studio dell'azione delle *Ptomaine* iniettate esso condivide il parere di non pochi Fisiologi, vale a dire, che le dette sperienze e risultati non possono costituire prove incontestabili per la scienza, col fondare ad esempio, sovr'esse un criterio per giudicare alcaloidi i principii cadaverici e soprattutto non danno un diritto serio a valersene per portare conclusioni dirette nel campo della tossicologia forense. Il tossicologo soprattutto dovrebbe impensierirsi del fatto nel

senso che venne dimostrata la grande velenosità di sali biliari iniettati e quindi degli acidi rispettivi e la cui azione si manifesta ora stupefacente, ora tetanica ecc.; sostanze che non è raro, come l'A. dimostrò sul principio, s'incontrino nei prodotti finali dell'estrazione dai visceri umani degli alcaloidi vegetali, e di cui esse possiedono le reazioni.

Finalmente l'A. riferendosi all'influenza che le *Amidi cadaveriche* possano colla loro presenza esercitare nelle perizie chimiche, soggiunge che trattandosi ora di *composti amidici* e non di *alcaloidi di genesi putrefattiva* e però di sostanze delle quali sono ben note le metamorfosi, torna facile alla scienza lo studiare ed il suggerire processi d'eliminazione delle sostanze medesime e metodi di perfetta separazione degli *alcaloidi*.

L'A. chiude la lunga memoria con esperienze istituite appunto per indicare la maniera di escludere, nelle perizie chimico-legali, la presenza delle *combinazioni amide* nella ricerca degli *alcaloidi*.

---

#### Sulla Selce piromaca:

di L. RICCIARDI.

---

In una escursione fatta recentemente nei dintorni di Vizzini, raccolti in quel terreno calcareo alcuni campioni di selce piromaca. Tra questi ve n'era uno della forma di un uovo, del peso di gr. 165, il quale presentava una specialità, cioè: lo strato esterno, di un centimetro circa, era rappresentato da una sostanza bianca amorfa, mentre il nocciolo interno presentava tutti i caratteri di una pietra focaia.

La parte inalterata è opaca, di color giallo cera, macchiettata in bianco.

Alcune scheggie esposte alla temperatura del cannello a gaz illuminante e aria, decrepitarono come il cloruro di sodio, perdendo acqua ed il colore naturale.

#### Composizione centesimale

SiO <sub>2</sub>	. . . .	96,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . .	0,30
FeO	. . . .	0,25
CaO	. . . .	0,47
H <sub>2</sub> O	. . . .	2,81
		<hr/> 100,14

Peso specifico 2,572 a + 22° C

La parte bianca o alterata venne staccata con la massima cura, ed avendone esposti alcuni pezzi all'azione del dardo del cannello questi decrepitarono con minore intensità.

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	97,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	0,32
FeO	. . . . .	3,39
CaO	. . . . .	0,53
H <sub>2</sub> O	. . . . .	1,68

---

Peso specifico 2,520 a + 22° C.

Quando raccolsi il suddetto campione, credetti che l'alterazione esterna fosse derivata da metamorfosi di contatto, come di fatti avendolo toccato in alcuni punti con acido cloridrico dava leggiera effervescenza, però in seguito all'analisi ebbi a ricredermi poichè come rilevasi dalla composizione, tra le due parti non vi è altra differenza che nel peso specifico e nella quantità di acqua, quindi la leggiera effervescenza era dovuta a piccola quantità di calcare che v'aderiva meccanicamente:

Sarei d'avviso che l'alterazione dello strato esterno fosse causato dall'azione del calore, ed a questa conclusione sono stato indotto dall'esperienza fatta, esponendo cioè alcuni pezzi della parte inalterata all'azione del fuoco; i quali perdendo l'acqua divenivano bianchi.

Ne ciò può essere strano quando si pensa che Vizzini è compreso nel distretto dei vulcani estinti di Val di Noto.

---



## **Metodo per analisi quantitativa del latte;**

**del Dr. GIUNTI.**

---

Eseguendo comparativamente alcuni metodi di analisi del latte, mi parve opportuno apportare ad alcuni di essi delle modificazioni, dirette a renderne i processi più spediti ed esatti (1). Messo su questa via, e convinto che i metodi in parola lasciassero a desiderare, o dal punto di vista dell'esattezza, o da quello della semplicità e brevità, ho studiato un nuovo metodo di analisi del latte, che passo ad esporre.

Con questo metodo, uno stesso campione di latte serve pel dosamento dei varii principii: essi vengono successivamente eliminati; e se ne riconosce la quantità mediante due pesate del tubo, in cui avviene il trattamento, fatte una prima e l'altra dopo il medesimo, e precedute entrambe dal disseccamento del detto tubo con la sostanza.

I principii di cui si determina la quantità sono l'acqua e la sostanza secca, il burro, il lattosio, le sostanze albuminoidi, le sostanze minerali, distinguendo in esse la parte solubile e la parte insolubile.

Ma pria di esporre il processo da seguire in tali determinazioni, fa d'uopo che accenni alle precauzioni necessarie nella presa del campione, ed ai saggi preliminari.

*Presa del campione:* È necessario in tale operazione conseguire che il campione da analizzare abbia la composizione identica dell'intera massa; e, pel latte, devesi aver riguardo alla sua variabilità per le diverse specie, razze ed individui che lo forniscono, per le diverse mammelle, per le diverse munte, e nell'istessa munta, pei tempi diversi, variando il latte di composizione dal principio alla fine dell'operazione, ed, in ultimo, per la tendenza di esso a separarsi in strati di composizione molto diversa appena si lascia in riposo.

Le avvertenze da usare in proposito sono le stesse per tutti i metodi di analisi del latte, e trovansi ampiamente descritte in tutti i libri che di ciò trattano.

(1) Vedi M. Giunti: *Ann. della R. Scuola Sup. di Agricoltura di Portici*, vol II, 1880 p.

I saggi per questo metodo sono stati fatti con latte preso dal deposito governativo di animali miglioratori, annesso a questa Scuola: il campione veniva preso dal miscuglio del latte munto la sera e la mattina consecutiva.

*Saggi preliminari:* È utile riconoscere la reazione del latte in esame: essa può essere neutra o acida, e, qualche volta, alcalina.

Giova anche prendere la temperatura del latte da cui si toglie il campione. Però è necessario far precedere la determinazione del peso specifico del latte; poichè, con questo dato, si possono riferire a 100 parti in peso le quantità trovate dei diversi componenti, prendendo un certo numero di centimetri cubici di latte, anzichè pesando la quantità dello stesso, il che mi sembra più semplice ed esatto: e si ottengono anche le dette quantità riferite al litro, che è la misura più adoperata nello smercio del latte.

*Determinazione dell'acqua e sostanza secca:* Su di un vetro di orologio, della capacità di 40-50 c. c. almeno, si mette da prima una quantità nota (2 gr. circa) di sabbia fina, lavata con acido cloridrico, poi con acqua e dissecata, poscia vi si aggiungono 10 c. c. del latte da analizzare, e si evapora a b. m. agitando con una bacchetta: sul residuo secco ottenuto si fanno le determinazioni.

L'ulteriore trattamento di detto residuo per determinare la quantità di acqua, e poscia gli altri principii, si fa in un tubo di vetro della lunghezza di 14 centimetri, e della larghezza di 18 millimetri, (Fig. I.) In questo tubo s'introduce da prima del cotone, in tale quantità che, calcato al fondo, occupi la lunghezza di 3 centimetri circa, indi un piccolo filtro e due dischetti di carta, aventi il diametro poco maggiore di quello del tubo: dei quali oggetti dirò a suo tempo l'impiego. Il tubo così caricato deve essere dissecato pria di pesarlo.

La figura 2<sup>a</sup> rappresenta l'apparecchio in cui si compie tale disseccamento; esso consta di un manicotto di rame A chiuso da due tappi, e contenente della sabbia, su cui si adagia il tubo B con la sostanza, e, accanto ad esso, il termometro T, che serve a regolare la temperatura prodotta dalla lampada C, con cui si riscalda il manicotto. Il tubo con la sostanza da disseccare si mette in comunicazione con un generatore di anidride carbonica secca, dopo aver gorgogliato nell'acido solforico concentrato ed aver attraversato un tubo con cloruro di calcio; e si fa passare una corrente di detto gas, che pria di scaricarsi nell'atmosfera, va a gorgogliare nell'acido solforico concentrato contenuto nel vaso D. In questo primo disseccamento del tubo, che contiene solamente il cotone, e il filtro e dischi di carta,

la temperatura può farsi elevare oltre i 100°. L'operazione è completa in brevissimo tempo, e se ne ha indizio quando dalla parte arruata *a* del tubo di scarico dell'anidride carbonica, scompaiono le goccioline di acqua, che vi si depositano in principio. Avvenuto il disseccamento si toglie dal manicotto il tubo B; se ne chiudono gli estremi con due tappi, si lascia raffreddare in un disseccatore, e si fa la prima pesata.

Intanto si sarà staccata la sostanza dal vetro di orologio, con una spatulina, e polverizzata in un piccolo mortaio, senza però attenuarla di troppo. La polvere ottenuta deve mettersi nel tubo già pesato; ma pria se ne estrae il filtro, i due dischetti, ed una piccola parte del cotone, il cui resto si calca bene al fondo, poscia s'introduce un primo dischetto, e poi la polvere lattea, indi il secondo dischetto. Col cotone estratto si toglie qualche poco di sostanza che fosse rimasta aderente al vetro di orologio ed agli altri utensili usati; dopò di che anch' esso s'introduce nel tubo, e vi si sovrappone il filtro.

Si procede quindi ad un secondo disseccamento del detto tubo, conducendo l'operazione come si è già indicato: poscia si fa la seconda pesata. Da questa sottraendo la prima, più il peso della sabbia impiegata nel disseccamento del latte, si ottiene la quantità di sostanza secca contenuta in 10 c. c. di latte, e, per differenza, la quantità di acqua.

*Determinazione del burro:* Pel trattamento con etere, allo scopo di esportare il burro, mi son servito di un apparecchio a *corrente continua*, ideato dallo Schlösing, e da me modificato, perchè meglio rispondesse all'oggetto. Tale apparecchio risulta di un pallone A (Fig 3<sup>a</sup>) della capacità di 200 c. c. circa, chiuso da un tappo biforato, a cui s'innestano il tubo di svolgimento *a* ed il tubo di scarico *b*. Il primo si collega, per mezzo di un tubo di gomma elastica, all'estremo *a* del serpentino del refrigerante B; di cui l'altro estremo *b'* entra nel tappo che chiude l'apertura superiore del tubo C: il detto tappo porta un altro foro, che può chiudersi col pernetto di vetro *d*. Finalmente, l'estremo inferiore del tubo E è collegato, per mezzo di un altro tubo di gomma elastica, con l'estremo esterno del tubo di scarico *b*.

I tubi di gomma elastica adoperati in tali congiungimenti non resisterebbero all'azione dell'etere; però si ovvia a tale inconveniente adoperando tubi di vetro, che entrino uno nell'altro a sfregamento dolce; ovvero introducendo verso la parte mediana dei tubi di gomma elastica un sottile anello metallico, che si adatta alla congiunzione dei due tubi di vetro. Così i tubi di gomma elastica

sono preservati dall'azione dell'etere, e resistono per molte operazioni consecutive.

Per fare funzionare l'apparecchio, si mette dell'etere nel pallone e si riscalda a b. m. si connette il tubo di svolgimento col refrigerante, e questo col tubo C, nel modo indicato: l'estremo inferiore di esso tubo si lascia libero del tubo di gomma elastica, che lo connette con l'estremo esterno del tubo di scarico *b*. Quando l'etere comincia a bollire, si chiude col dito l'apertura inferiore del tubo C; sicchè la pressione, che si esercita all'interno del pallone, fa sì che l'etere vada a riempire il tubo di scarico *b*, allora con una pinzetta di Mohr, si chiude il tubo di gomma elastica, infilato all'estremo esterno del tubo *b*, e tenendo sempre chiusa la pinzetta, s'infilta nello stesso l'estremo inferiore del tubo C. Dopo si toglie il pernetto di vetro che chiude il foro laterale del tappo del tubo C. L'etere che bolle nel pallone ne scaccia l'aria, indi va a condensarsi nel serpentino del refrigerante, d'onde anche scaccia l'aria, e va a raccogliersi nel tubo C. Quando questo è pieno di etere si chiude col pernetto di vetro il foro, pel quale è uscita tutta l'aria contenuta, e subito si apre la pinza, e si adatta, nel modo indicato, il tubo di gomma elastica alla commessura dei due tubi. Essendo l'apparecchio vuoto d'aria, subito si stabilisce la corrente di etere, che automaticamente, dura fino a che si riscalda il pallone A.

Per l'estrazione completa del burro da 10 c. c. di latte, preparato come si è detto, basta che il trattamento duri un paio d'ore. Poscia si stacca il tubo dall'apparecchio, vi si rimette il filtro, si dissecca, e si pesa. La differenza di questa pesata dalla precedente, ci dà la quantità di burro in 10 c. c. di latte.

*Determinazione del lattosio e sostanze estrattive:* L'estrazione del lattosio si fa mediante una corrente di acqua; però, per impedire che questa disciolga delle sostanze proteiche, s'introduce nel tubo, da cui si è estratto novellamente il filtro, qualche centigrammo di tannino; questo viene disciolto dalle prime gocce di acqua che cadono, e rende insolubili le dette sostanze. È ben vero però che una piccola parte di tannino si fissa sugli albuminoidi, ma l'errore che ne deriva è piccolissimo, trattandosi di qualche milligrammo.

Per far passare la corrente di acqua potrebbe servire l'apparecchio testè descritto; però vi sarebbe l'inconveniente di provocare facilmente delle esplosioni; poichè la pressione è maggiore operando con acqua che non con etere. È quindi preferibile far passare una corrente *aperta* del solvente; il che si ottiene sostituendo al pallone A altro pallone della capacità di circa 400 c. c., quasi

pieno di acqua, e che porta il solo tubo di svolgimento, con cui si collega al refrigerante. Il tubo C è messo in comunicazione col medesimo, come nell'apparecchio della figura 3<sup>a</sup>; però l'estremo inferiore di esso resta libero, sicchè il liquido che ne cola si raccoglie in un altro pallone. Dopo che sono passati 250-300 c. c. di acqua, la sostanza è, ordinariamente, esaurita di tutto il lattosio; il che si verifica raccogliendo in un tubo dai saggi qualche centimetro cubico del liquido che passa, e provando se dà reazione col liquido di Fehling. Pria di sospendere l'operazione, si toglie il pernetto di vetro, che chiude il foro di comunicazione del tubo C col l'esterno, per impedire che l'aria, rientrando con violenza nel pallone per l'estremo libero di esso tubo, spinga e comprima la sostanza sul tappo del medesimo. Poscia si stacca il tubo C, e, soffiandovi sopra, se ne fa sgocciolare quanto più acqua è possibile.

Qualche volta, non ostante che si sia adoperata una quantità di cotone sufficiente, e ben compresso, le prime parti del liquido filtrano torbide, in tal caso il filtro che si è avuta la cura d'introdurre da principio nel tubo, serve a salvare l'operazione. Le prime parti del liquido, che filtrano torbide, si raccolgono separatamente; e si fa depositare la sostanza che in esse è sospesa, mediante l'aggiunta di qualche goccia di acido cloridrico:—senza cui essa è così sottile che attraverserebbe ogni filtro;—si raccoglie quindi il precipitato nel filtrino pesato col tubo, si lava con un po' di acqua, e s'introduce col detto filtro nel tubo in parola. Indi il medesimo si porta all'apparecchio disseccatore.

Quest'ultimo disseccamento riesce assai più lungo, stante la gran quantità di acqua contenuta, e la difficoltà con cui la sostanza ed il cotone la cedono: occorrono da 4-6 ore, essendo che la corrente di anidride carbonica è più o meno rapida. Si può però abbreviare il detto disseccamento facendolo avvenire nel vuoto. Io ciò ho conseguito variando di poco l'apparecchio disseccatore descritto. Ho sostituito al gorgogliatore semplice di detto apparecchio due vasi comunicanti A e B (Fig. 4<sup>a</sup>), dei quali A contiene dell'acido solforico concentrato, e B è pieno per due terzi circa di potassa caustica.—Dovendo tutto l'apparecchio tenere il vuoto, è necessario che i tappi ed i tubi di gomma elastica chiudano ermeticamente.

Ecco come si procede per ottenere il vuoto: si connette il vaso A col tubo da disseccare, contenuto nel solito manicotto di rame, all'istesso modo che questi è collegato col gorgogliatore nell'apparecchio della figura 2<sup>a</sup>; indi si fa passare una rapidissima corrente di anidride carbonica, che sposta tutta l'aria: la qual cosa è ottenuta

quando il gas che si svolge dal tubo di emissione del vaso B, raccolto in una campanina, viene assorbito completamente dalla potassa caustica. Si chiude allora con una pinzetta di Mohr prima il tubo di gomma elastica *a*, che è all'estremo del detto tubo di emissione; e poscia l'altro tubo di gomma elastica, che collega il tubo da disseccare con il generatore di anidride carbonica: la potassa del vaso B quindi mano mano assorbe il gas rimasto nei due vasi e nel tubo con la sostanza, nei quali resta il vuoto. Intanto si riscalda verso i 70° e così si ottiene un' evaporazione molto rapida dell'acqua di che la sostanza nel tubo è imbevuta, poichè i vapori che si generano sono immediatamente fissati dall'acido solforico nel vaso A, e quindi il vuoto si mantiene durante tutta l'operazione.

Questa modificazione è utile adottarla solamente nell'ultimo disseccamento, specialmente quando si dovessero fare molte analisi di latte; che, oltre il tempo, fa economizzare l'anidride carbonica.

Disseccato il tubo si pesa, e la perdita subita rappresenta la quantità di lattosio, sostanze estrattive e sali solubili; da cui bisogna sottrarre la quantità di quest'ultimi.

*Determinazione delle sostanze albuminoidi*: Se ne calcola la quantità per differenza: sottraendo dall'ultima pesata la somma della prima (tubo, cotone, dischetti di carta e filtro) e della sabbia, si ottiene la quantità di albuminoidi e sali insolubili, da cui sottratti quest'ultimi, quel che resta rappresenta la quantità di albuminoidi in 10 c. c. di latte.

*Determinazione delle ceneri*. Si prendono 20 c. c. di latte, e si evaporano a b. m. entro una capsula; poi si calcinano: il peso del residuo rappresenta la quantità di cenere totale in 20 c. c. di latte. Però, come si è visto, occorre conoscere anche la quantità di cenere solubile ed insolubile: ciò si ottiene o determinando la quantità di cenere nel liquido con cui si è estratto il lattosio, o nella sostanza rimasta nel tubo dopo l'estrazione del medesimo; nel primo caso si ha la quantità di cenere solubile, e quella insolubile nel secondo. Quest'ultima determinazione è più agevole, e per farla occorre soltanto di estrarre la sostanza dal tubo (1), polverizzarla e calcinarla: dopo di che si pesa; e dalla quantità trovata si sottrae il peso della sabbia: ciò che resta sono i sali insolubili. Conosciuti questi si calcola la quantità dei sali solubili per differenza.

(1) I dischetti di carta che separano la sostanza dal cotone, tanto dalla parte superiore che dall'inferiore nel tubo, facilitano l'estrazione della detta sostanza, che senz'essi, aderirebbe al cotone.

dalla quantità di cenere totale. Ugualmente si calcolerebbero i sali insolubili se si fossero determinati i solubili.

Nelle tavole seguenti do i risultati ottenuti con questo metodo in due serie di determinazioni, eseguite ciascuna sullo stesso campione di latte. Detti risultati ho cercato di controllarli, determinando, nel medesimo latte, la quantità di lattosio col liquido di Fehling, ed il nitrogeno, per calcolare la quantità di albuminoidi, col metodo di Will e Varrentrapp. Per la prima determinazione si precipitavano da 25 c. c. di latte la caseina e l'albumina mediante poche gocce di acido acetico, e il riscaldamento: sul liquido separato per filtrazione, e diluito a 500 c. c., si faceva il dosamento col liquido cupro-alcalino. Per la seconda determinazione, si disseccavano insieme a della sabbia, 10 c. c. di latte, e, polverizzati, si mettevano in un tubo di Will e Varrentrapp con della calce sodata, poi si conduceva l'operazione come è di regola. Però un vero controllo non si ottiene, poichè anche questi metodi danno dati approssimativi, ma non esatti.

## I<sup>a</sup> SERIE

### *Saggi preliminari*

Reazione. Lievemente acida.

Temperatura del latte.— 20°.

Peso specifico—1,0315.

Quantità delle diverse sostanze ottenute in

		gr. 100 di latte	1 litro di latte
1° Saggio			
Acqua . . . . .	gr.	88,570	gr. 913,59
Sostanza secca (gr. 11,430%)	Burro . . . . .	2,450	25,27
	Lattosio e sostanze estrattive. »	4,207	43,39
	Albuminoidi . . . . .	3,833	39,53
	Sali solubili . . . . .	0,486	5,01
	Sali insolubili . . . . .	0,454	4,68
Totale		100,000	1031,47

*2° Saggio*

Acqua . . . . .	gr. 88,180	gr. 909,57	
Sostanza secca (gr.11,820%)	Burro . . . . .	2,410	24,85
	Lattosio e sostanze estrattive. »	4,285	44,19
	Albuminoidi . . . . .	4,185	43,16
	Sali solubili . . . . .	0,545	5,61
	Sali insolubili. . . . .	0,395	4,07
Totale		100,000	1031,45

*3° Saggio*

Acqua . . . . .	gr. 88,085	gr. 908,23	
Sostanza secca (gr.11,915%)	Burro . . . . .	2,560	26,40
	Lattosio e sostanze estrattive. »	4,465	46,05
	Albuminoidi . . . . .	3,950	40,74
	Sali solubili . . . . .	0,515	5,31
	Sali insolubili. . . . .	0,425	4,38
Totale		100,000	1031,11

*4° Saggio*

Acqua . . . . .	gr. 88,188	gr. 909,65	
Sostanza secca (gr.11,812%)	{ Burro . . . . .	2,480	25,58
	{ Lattosio e sostanza estrattiva. »	4,415	45,54
	{ Albuminoidi . . . . .	3,977	41,02
	{ Sali solubili . . . . .	0,610	6,29
	{ Sali insolubili. . . . .	0,330	3,40
Totale		100,000	1031,48

*Saggi di controllo*

Determinazione del lattosio col liquido di Fehling (media di due determi- nazioni) . . . . .	gr. 4,021	gr. 41,47
Determinazione degli albuminoidi, calcolandone la quantità da quella di N dosato col metodo di Will e Varrentrapp (media di due de- terminazioni) . . . . .	4,015	41,41



II<sup>a</sup> SERIE*Saggi preliminari*

Reazione—Lievemente acida.

Temperatura del latte—21°.

Peso specifico 1,032.

Quantità delle diverse sostanze contenute in

gr.100 di latte    1 litro di latte

## 1° Saggio

Acqua . . . . .	gr.	88,485	gr.	913,16
Sostanza secca (gr.11,515%)	Burro . . . . .	2,160	»	22,28
	Lattosio e sostanze estrattive. . . . .	4,925	»	50,80
	Albuminoidi . . . . .	3,535	»	37,36
	Sali solubili . . . . .	0,615	»	6,34
	Sali insolubili. . . . .	0,280	»	2,88
Totale		100,000		1032,82

## 2° Saggio

Acqua . . . . .	gr.	88,535	gr.	913,59
Sostanza secca (gr.11,465%)	Burro . . . . .	2,200	»	22,70
	Lattosio e sostanze estrattive. . . . .	4,970	»	51,29
	Albuminoidi . . . . .	3,400	»	35,08
	Sali solubili . . . . .	0,625	»	6,45
	Sali insolubili . . . . .	0,270	»	2,78
Totale		100,000		1031,89

## 3° Saggio

acqua . . . . .	gr.	88,365	gr.	911,92
Sostanza secca (gr.11,635%)	Burro . . . . .	2,070	»	21,36
	Lattosio o sostanze estrattive . . . . .	4,800	»	49,53
	Albuminoidi . . . . .	3,870	»	39,93
	Sali solubili . . . . .	0,615	»	6,34
	Sali insolubili . . . . .	0,280	»	2,88
Totale		100,000		1031,96

*Saggi di controllo*

Determinazione del lattosio col liquido di Fehling (media di due determinazioni) . . . . .	gr.	4,750	gr.	49,02
Determinazione degli albuminoidi, calcolandone la quantità da quella di N dosato col metodo di Will e Varrentrapp (media di due determinazioni) . . . . .	gr.	3,500	gr.	36,12

Questi dati mi sembrano abbastanza soddisfacenti, se si tien conto degli errori inerenti alla natura stessa della sostanza: con altri metodi di analisi del latte, da me provati, non mi è riuscito averne di ugualmente buoni. Inoltre questo metodo fornisce le migliori condizioni quanto a semplicità di processo e brevità.

---

**Sopra alcuni derivati della pirocolla:**

**di G. L. CIAMICIAN e L. DANESI.**

---

Questa interessante sostanza, scoperta da Weidel e da uno di noi (1) circa un anno fa fra i prodotti della distillazione secca della gelatina, è forse l'unico dei derivati del pirolo che resista all'azione dei diversi reagenti senza resinificarsi, e si presta perciò eminentemente allo studio dei composti della serie del pirolo.

Essendo nostra intenzione di studiare completamente i derivati della pirocolla, ci stiamo preparando grandi quantità di questa sostanza quantunque la sua preparazione richiegga molto tempo e molta cura. Con questa nota preliminare intendiamo riservarci questo campo di studio.

Come è noto la pirocolla si sdoppia, per ebollizione con potassa, in due molecole d'acido carbopirolico: è nostra intenzione di ottenere, introducendo il bromo nella molecola della pirocolla, un acido bromo carbopirolico e da questo il bromopirolo, per poter poi preparare

(1) Gazz. Chimica ital. X1, 28 e Monatshefte f. Chemie 1, 512.

mediante l'azione di joduro di metile un metilpirolo sintetico, e vedere se è identico con uno degli omopiroli che sono contenuti nell'olio di Dippel.

Il bromo agisce sulla pirocolla già a temperatura ordinaria; per completare però la reazione abbiamo riscaldato per circa due ore in tubi chiusi a 120° una parte di pirocolla e due parti di bromo, con una quantità d'acido acetico glaciale sufficiente a sciogliere la prima. Nell'aprire i tubi si svolge molto acido bromidrico. Si versa il contenuto dei medesimi, che è in parte solidificato ed ha un colore rosso bruno, in molt'acqua, ottenendo un precipitato fioccoso. Il bromocomposto, ottenuto nel modo descritto, viene trattato di nuovo con acido acetico glaciale bollente nel quale si scioglie quasi completamente. Si separa, filtrando, il residuo insolubile e si tratta la soluzione rossobruna con carbone animale. Si ottiene un liquido colorato in giallo chiaro, che concentrato si versa in molt'acqua. Il precipitato che si produce in tal modo è colorato lievemente in giallo. Questa materia però è un miscuglio di due corpi, l'uno si scioglie facilmente nell'acido acetico glaciale e nell'etere, mentre che l'altro è assai meno solubile in questi due solventi.

Per separare questi bromo-composti ci siamo serviti della proprietà che hanno di sublimare a temperature molto differenti. La sostanza più solubile nell'etere sublima molto facilmente a temperatura poco elevata, mentre che per l'altra se ne richiede una maggiore. Dopo ripetute sublimazioni siamo riesciti a separare le seguenti sostanze:

la *monobromo pirocolla* che è la più volatile e che si ottiene in maggiore quantità) la *bibromopirocolla* che è assai più difficilmente sublimabile e alcune tracce di pirocolla rimasta inalterata. Noi ci limiteremo per ora alla descrizione della:

#### *Monobromopirocolla.*

Questa sostanza forma delle squamette quasi incolori, che viste in massa prendono un colore lievemente giallo, d'uno splendore madreperlaceo, solubilissime nell'etere e nell'acido acetico. Per lento svaporamento della soluzione eterea si ottiene in forma di piccoli prismi incolori. Fonde a 190-192°. Le analisi diedero numeri corrispondenti alla formola:



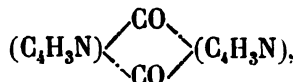
I. gr.0,1830 di sostanza diedero gr.0,1306 di AgBr.

II. gr 0,1570 di sostanza diedero gr.0,2623 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,0352 di H<sub>2</sub>O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola
	I	II	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Br	30,36	—	30,19
C	—	45,56	45,28
H	—	2,49	1,89

Dalla formazione di un monobromocomposto risulta che la pirocolla ha realmente la doppia formola. Dal comportamento di questa sostanza e da alcune altre reazioni, che noi speriamo di poter pubblicare fra breve, noi crediamo di poter dedurre che la pirocolla sia da considerarsi come un chinone del pirolo della formola



anzichè un'anidride intramolecolare dell'acido carbopirolico con doppia formola.

Roma. Istituto Chimico.

#### **Sopra alcuni derivati dell'acido piromucico.**

**di G. L. CIAMICIAN e M. DENNSTEDT.**

Alcuni mesi fa abbiamo descritto un nuovo derivato dell'acido piromucico, il cianuro furfurico, ottenuto più tardi anche da O. Valach (1) e nel tempo stesso abbiamo accennato che per l'azione dell'idrogeno nascente questo corpo si trasforma in una nuova base:

#### **LA FURFURILAMINA**

Avendoci procurato maggiori quantità di questa sostanza siamo ora in grado di descriverla completamente.

(1) Berl. Ber. XIV, 751.

La riduzione del cianuro furfurico, che si può chiamare anche furfuronitrile è una operazione molto difficile ad effettuarsi per la grande tendenza di questo corpo di scindersi in acido piromucico ed ammoniac.

Noi abbiamo dopo varj tentativi adottato la seguente via: Si introduce la materia in una serie di palloncini muniti d'un turacciolo che non chiuda ermeticamente, in modo che ciascuno ne contenga circa due grammi, e si aggiunge un grande eccesso d'acido solforico molto diluito (1 : 20) e una quantità corrispondente di zinco puro. Si può anche per agevolare lo sviluppo d'idrogeno, introdurre in ciascun matraccino una foglietta di platino. Abbandonando il tutto a se stesso, il lento sviluppo d'idrogeno compie la riduzione in circa due settimane.

Quando l'odore caratteristico del nitrile è quasi totalmente scomparso si versa il contenuto dei palloncini, due o tre alla volta, in un grande pallone, si tratta con un eccesso di potassa per poter possibilmente sciogliere l'ossido di zinco che precipita da principio, e si distilla con vapor acqueo. La base passa assieme ad ammoniac ed a molta acqua; perciò è da consigliarsi di ripetere l'operazione aggiungendo di nuovo un poco di potassa.

Il distillato viene neutralizzato con ac. cloridrico e svaporato a secchezza. Il residuo ottenuto è colorato in verde bruno e contiene il cloridrato della base e cloruro ammonico. Per separare l'alcaloide dall'ammoniaca si scioglie in acqua e si aggiunge tanta potassa solida fino che la base resa libera incomincia a separarsi in forma d'uno strato oleoso galleggiante sulla soluzione potassica. Si agita tutto con etere tre o quattro volte. La più gran parte dell'ammoniaca resta sciolta nell'acqua.

Il residuo dello svaporamento della soluzione eterea è un olio lievemente colorato in giallo d'un odore caratteristico e fortemente alcalino.

Sottoposto alla distillazione passa quasi completamente fra 140° e 150°. Dopo tre o quattro distillazioni la più grande frazione distilla costantemente a 145-146° ad una pressione di 761 mm. Questo è dunque il punto d'ebollizione della furfurilamina. Dopo ogni distillazione resta sempre un piccolo residuo resinoso nel palloncino.

Il liquido analizzato, diede numeri che corrispondono perfettamente colla formola :



I. Da gr. 0,2546 di sostanza si ottennero gr. 0,5773 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1657 di OH<sub>2</sub>.

II. Da gr. 0,1526 di sostanza si ottennero gr. 0,3472 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1016 di  $\text{OH}_2$ .

III. gr. 0,1456 di sostanza diedero 19c.c. d'azoto a  $26^\circ$  e 759,5 mm.

In 100 parti :

	trovato			calcolato per la formola $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}$
	I	II	III	
C	61,84	62,09	—	61,86
H	7,43	7,40	—	7,21
N	—	—	14,46	14,44
O	—	—	—	16,49
				<hr/> 100,00

#### *Determinazione della densità di vapore (1)*

Sostanza impiegata . . . . .	gr. 0,0476
Mercurio impiegato . . . . .	» 1160
Mercurio spostato . . . . .	» 242,5
Temperatura incipiente . . . . .	$22^\circ$
Temperatura finale (corretta) . . . . .	$180^\circ$
Differenza di pressione nell'apparecchio. mm.	96
Barometro . . . . .	mm. 759,75

	calcolata	trovata
Densità	48,5	49,1

La furfurilamina è un liquido incolore, molto rifrangente, meno denso dell'acqua nella quale si scioglie in qualunque proporzione. Se è perfettamente pura si mantiene inalterata, anche essendo esposta all'aria e alla luce, per più giorni, ma finisce poi per prendere un coloramento giallo, indizio di incipiente resinificazione. Ha un odore caratteristico che ricorda quello della coniina.

La furfurilamina ha reazione fortemente alcalina e forma cogli acidi sali ben caratterizzati.

Sciogliendo la base in acido cloridrico concentrato si osserva un coloramento in giallo che per l'ebollizione passa al verde scuro. Diluendo la soluzione si ottiene un precipitato resinoso.

(1) Determinata coll'apparecchio di Goldschmiedt e Ciamician. Berl. Ber. X. 641.

Per ottenere il cloridrato bisogna neutralizzare la base con acido cloridrico diluito evitando un eccesso e svaporare la soluzione nel vuoto.

Un eccesso di acido cloridrico produce sempre un coloramento verde del cloridrato.

*Il cloridrato* ( $C_5H_7NO.HCl$ ) della furfurilamina forma degli aghi o dei prismi incolori, è solubilissimo nell'acqua, ma non deliquescente. Trattando la soluzione della base in acido cloridrico diluito col cloruro di platino si ottiene un bel precipitato di squamette romboidali e lucenti del

*Cloroplatinato* ( $[(C_5H_7NO.HCl)_2PtCl_4]$ ) d'un colore giallo ranciato. Questo sale è solubile nell'acqua bollente, poco nella fredda e quasi insolubile nell'acido cloridrico concentrato.

Le analisi di questo corpo fatte con saggi seccati nel vuoto diedero i seguenti risultati:

I. gr. 0,2477 di materia diedero gr. 0,0798 di platino.

II. gr. 0,5700 di materia diedero gr. 0,2660 di  $CO_2$  e gr. 0,0943 di  $OH_2$ .

In 100 parti :

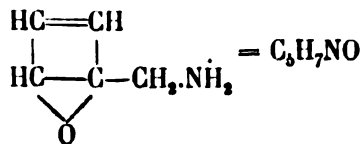
	trovato		calcolato per
			$[(C_5H_7NO.HCl)_2PtCl_4]$
	I	II	
C	—	19,60	19,80
H	—	2,83	2,64
Pt	32,22	--	32,54

Il rendimento della base dal nitrile non è buono e ascende operando nel modo descritto al 20 % della quantità del furfuronitrile impiegato.

È necessario di attenersi strettamente alla prescrizione descritta, nella preparazione della base, perchè anche piccole cause possono alterare sensibilmente il rendimento.

Abbiamo pure provato varj altri mezzi di riduzione come p. e. l'amalgama di sodio in soluzione acida, limatura di ferro ad acido acetico ecc. ottenendo sempre risultati molto cattivi.

La costituzione della furfurilamina può venir espressa, secondo la formola del Baeyer per l'acido piromucico della seguente formola schematica:



Che rende palese la stretta relazione che questo corpo deve avere coi derivati del pirolo che l'uno di noi sta già da lungo tempo studiando.

È nostra intenzione di continuare lo studio di questo alcaloide tentando massimamente di eliminarvi l'ossigeno.

Per ultimo ci sembra opportuno di mettere in comparazione i punti di ebollizione della furfurilamina e del nitrile furfurico coi punti d'ebollizione delle sostanze corrispondenti della serie del benzolo:

Furfuronitrile  $[C_4H_3O.CN]$  . . .  $147^\circ$

Furfurilamina  $[C_4H_3O.CH_2NH_2]$  . .  $145-146^\circ$

Benzonitrile  $[C_6H_5.CN]$  . . . . .  $191^\circ$

Benzilamina  $[C_6H_5.CH_2NH_2]$  . . .  $183^\circ$ .

Roma. Istituto Chimico.

**Sopra un nuovo (terzo) omologo del pirolo  
contenuto nell'olio di Dippel;**

**di CIAMICIAN e DENNSTEDT.**

La parte non alcalina dell'olio animale contiene come è noto assieme ad altre sostanze il pirolo ed i suoi omologhi (1). Di questi ultimi non sono stati isolati e studiati finora che due, l'omopirolo e il dimetilpirolo.

Esaminando le frazioni dell'olio animale che distillano sopra i  $170^\circ$  abbiamo scoperto tra i prodotti bollenti fra i  $170^\circ$  e  $200^\circ$  un terzo omologo del pirolo che chiameremo:

*« Trimetilpirolo »*,

abbenchè non possiamo per ora fissare il numero e la natura delle catene laterali.

Il nuovo composto fu ottenuto nel modo seguente:

La frazione dell'olio greggio bollente fra  $170$  e  $200^\circ$  venne da prima liberata dai nitrili degli acidi grassi mediante ebollizione con potassa e l'olio ottenuto sottoposto alla distillazione frazionata.

Si ebbe cura di separare tutto ciò che passava sotto ai  $180^\circ$ .

(1) Berl. Ber. XIII, 76.



L'olio bollente fra  $180^{\circ}$  e  $205^{\circ}$ , venne diviso in due frazioni:  $180-195^{\circ}$  e  $195^{\circ}-205^{\circ}$ , che si trattarono separatamente.

Per estrarre il nuovo pirolo si ricorse al composto potassico. I piroli superiori agiscono molto debolmente sul potassio, bisogna mantenere per più giorni il liquido in ebollizione in un apparecchio a ricadere in un bagno ad olio introducendo a poco a poco i pezzetti di potassio.

Man mano che il metallo va scomparendo si deposita in fondo al pallone il composto potassico in forma d'un liquido pesante e molto colorato che pel raffreddamento si solidifica formando una massa vitrea.

Ad operazione terminata si decanta l'olio rimasto inalterato, si polverizza il residuo solido rompendo il pallone e si lava ripetutamente con etere anidro.

Per ottenere il pirolo libero si tratta il composto potassico con acqua. L'olio avuto in tal modo è colorato in bruno. Per purificarlo si distilla con vapor acqueo. L'olio separato dall'acqua viene poi seccato con potassa caustica fusa di fresco e sottoposto alla distillazione frazionata.

Le due frazioni:  $180^{\circ}-195^{\circ}$  e  $195^{\circ}-205^{\circ}$  furono tutte e due trattate separatamente nel modo descritto ed i piroli ricavati dalle medesime distillati frazionatamente.

Noi abbiamo separate le seguenti frazioni che analizzate corrispondono tutte ad una istessa formola.

La prima passa fra  $180^{\circ}$  e  $182^{\circ}$ , la seconda fra  $188^{\circ}$  e  $190^{\circ}$  e l'ultima fra  $190^{\circ}$  e  $195^{\circ}$ . La parte che distilla sopra  $195^{\circ}$  è piccola e fu da noi trascurata.

Le analisi di tutte le tre frazioni diedero numeri che corrispondono alla formola.



I. La frazione bollente fra  $180^{\circ}$  e  $182^{\circ}$  diede i numeri seguenti:

1) Da gr. 0,1734 di sostanza si ottennero gr. 0,4888 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1585 di  $\text{OH}_2$ .

2) Da gr. 0,1706 di sostanza si ottennero 19,0 C.C. di azoto a  $20^{\circ}$  e 756 mm. In 100 parti:

	trovato		calcolato per $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$
	I	II	
C	76,89	—	77,06
H	10,16	—	10,16
N	—	12,60	12,84
	<hr/>		<hr/>
	99,55		100,00

3) Determinazione della densità di vapore col metodo di V. Meyer per spostamento d'aria operando in un bagno di lega metallica a circa 250:

Sostanza impiegata: 0,0291 gr.

Volume dell'aria spostata: 6,7 CC

Temperatura: 23°

Barometro: 757,9

	trovato	calcolato per $C_7H_{11}N$
Densità	3,76	3,78

II. La frazione bollente a 188°-190° diede i seguenti risultati analitici:

1) gr. 0,2832 di sostanza diedero gr. 0,7998 di  $CO_2$  e gr. 0,2615 di  $OH_2$ .

2) gr. 0,1557 di sostanza svolsero 17,5 C.C d'azoto misurato a 25° e 757 mm. In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_7H_{11}N$
	I	II	
C	77,0	—	77,06
H	10,25	—	10,10
N	—	12,46	12,84
	<hr/>		<hr/>
	99,73		100,00

3) Determinazione della densità di vapore eseguita come sopra:

Sostanza impiegata . . . . . 0,0257 gr.

Volume dell'aria spostata . . . . . 5,8 c.c.

Temperatura . . . . . 23°

Barometro . . . . . 757,9 mm.

	trovato	calcolato per $C_7H_{11}N$
Densità	3,83	3,78

III. La frazione che fu raccolta per 190° e 195 diede i numeri che seguono:

Da gr. 0,2282 di sostanza s'ottennero gr. 0,6428 di  $OH_2$ .

In 100 parti:

	Trovato	calcolato per $C_7H_{11}N$
C	76,82	77,06
H	10,52	10,10

Da questi numeri risulta essere dunque questa sostanza un miscuglio di due o più composti delle formole «  $C_7H_{11}N$ . » A parer nostro è molto probabile che in questa frazione ( $180^{\circ}$ - $195^{\circ}$ ) sien contenuti i due *Trimetilpiroli*.

I punti d'ebollizione  $180^{\circ}$ - $182^{\circ}$ , e  $188^{\circ}$ - $190^{\circ}$  non possono naturalmente essere riguardati come costanti fisiche essendo impossibile di separare i singoli isomeri solo mediante la distillazione frazionata.

Le sostanze del  $C_7H_{11}N$  sono liquidi oleosi un po' meno densi dell'acqua. Appena distillati sono incolori ma oltremodo alterabili alla luce e massime all'aria. Dopo poche ore si colorano in giallo e finalmente in bruno oscuro resinificando in parte. Sulla carta fanno macchie che dopo pochi minuti diventano rosso-brune. Hanno un odore abbastanza forte, caratteristico, disagiatale che ricorda da lontano quello del pirolo.

Sono pochissimo solubili nell'acqua ma si sciolgono abbastanza facilmente negli acidi concentrati e precipitano da queste soluzioni se vengono trattati con acqua o con alcali. Danno sospesi nell'acqua un precipitato bianco col cloruro mercurio, solubile nell'acido cloridrico. Trattando col cloruro di platino una soluzione dei trimetilpiroli nell'acido cloridrico si ha da prima un coloramento nero e per ebollizione un precipitato di platino metallico. I vapori di queste sostanze colorano, in rosso una scheggia di abete umettata con acido cloridrico.

Il potassio agisce molto lentamente sul trimetilpirolo ed il composto potassico è sempre colorato in bruno.

Queste nuovi piroli si comportano in modo strano con l'acido cloridrico bollente e concentrato.

Sciogliendoli in quest'acido, la soluzione si colora un po' in giallo ma resiste all'ebollizione senza resinificare. La resinificazione avviene solamente portando a secco la soluzione. Trattando il residuo con un eccesso di potassa si svolge oltre all'ammoniaca un alcaloide d'un odore che ricorda quello delle basi piridiche.

Per constatare questo fatto abbiamo riscaldato i trimetilpiroli in tubi chiusi con acido cloridrico concentrato per due ore a  $120^{\circ}$ . Nell'aprire i tubi non si notò la minima pressione. Si porta a secco il contenuto dei medesimi, si tratta il residuo resinoso nel quale si distinguono dei cristalli, con un eccesso di potassa e si distilla con vapor acqueo. Oltre a molta ammoniaca passa un olio di reazione alcalina, solubile nell'acqua e un poco di materia resinosa colorata in rosso. Si neutralizza con acido cloridrico e si svapora a secchezza. Si ottiene un residuo cristallizzato colorato in rosso violetto. Si distilla nuovamente aggiungendo potassa in eccesso con vapor acqueo e si svapora il distillato neutralizzato con acido cloridrico.

Il residuo sciolto in poca acqua e trattato con potassa in eccesso viene agitato con etere per separare la base dall'ammoniaca. Il residuo dello svaporamento dell'etere è un liquido ancora un po' colorato in rosso d'un odore che ricorda moltissimo quello delle basi piridiche senza esser però così pungente come è l'odore caratteristico di questi corpi. Si scioglie l'olio nell'acido cloridrico e filtrando la soluzione per separare le ultime tracce di resina si precipita poi il filtrato incolore frazionatamente col cloruro di platino.

Il cloroplatinato ottenuto in forma di pagliuzze giallo scure diede seccato a  $105^{\circ}$ , per calcinazione il seguente risultato:

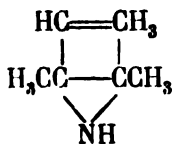
gr. 0,1870 di cloroplatinato diedero gr. 0,0592 di platino.

In 100 parti:

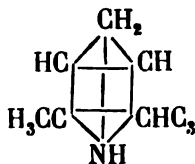
trovato  
Pt 31,65

calcolato per la formola  $[C_7H_{11}N.HCl]PtCl_4$   
31,33

Da questa determinazione risulta che la nuova base ha l'istessa formola del trimetilpirolo dal quale deriva. Le piccole quantità ottenute non ci permisero di fare per ora delle altre sperienze, ma tenendo conto dell'odore caratteristico dell'alcaloide e d'una reazione da noi descritta poco tempo fa non ci sembra improbabile che il trimetilpirolo subisca pel trattamento coll'acido cloridrico una trasformazione intramolecolare espressa dalla seguente formola:



trimetilpirolo



nuova base

nel quale caso, l'alcaloide ottenuto sarebbe una diidrolutidina.

Noi non abbiamo tentato di ottenere un acetile derivato dei nuovi piroli, ritenendo abbastanza dimostrata la presenza di un gruppo imidico in questi corpi dalla formazione del composto potassico, e dall'analogia cogli altri omologhi del pirolo già ricavati dallo stesso olio.

Per ultimo ci sembra opportuno di riunire uno specchio tutti i veri omologhi del pirolo finora conosciuti comparandoli ai corpi corrispondenti della serie della piridina.

Piridina [C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N] . . . . .	117°	Pirola [C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N] (4) . . . . .	126
Picolina [C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N] (1) . . . . .	133°,9	Omopirolo [C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N] (5) 142°-143°	
α) e β) . . . . .	140,1	α) e β) . . . . .	147°-248°
Lutidina [C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N] (2) . . . . .	150°-170°	Dimetilpirola [C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N] (4) 165°(?)	
Collidina [C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N] (3) . . . . .	180°-195°	Trimetilpirola (C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N) 180°-195°	

Questi studi saranno continuati.

Roma. Istituto chimico. -

## Peso molecolare del cloruro mercurioso:

di M. FILETI.

Mitscherlich pel primo, a proposito del suo classico lavoro sul *rapporto della densità dei gas al loro peso atomico* (5) determinò nel 1833 la densità di vapore del cloruro mercurioso, e la trovò 8,35; in seguito nel 1857 Deville e Troost (6) volendo verificare la temperatura di ebollizione dello zolfo, stabilita già con altri metodi, rifecero l'esperienza di Mitscherlich nel vapore di zolfo, ed ottennero 8,21 che, colla rappresentazione atomica, conduce alla formola HgCl. Però prima ancora che il Righini (7) nel 1842 avesse mostrato che il vapor d'acqua decompone parzialmente il calomelano in mercurio e sublimato corrosivo, era stata avvertita una simile decomposizione per la semplice azione del calore; questo fatto passò forse inosservato, e soltanto Odling (8) verso il 1864, guidato dal concetto teorico che la densità di vapore avrebbe dovuto essere doppia di quella che dà l'esperienza, suppose che allo stato di vapore il calomelano non esista, ma che si sdoppi in un miscuglio a volumi eguali di vapori di mercurio e di sublimato corrosivo: la densità trovata corrisponde precisamente a quella che si calcola per un tale miscuglio come a quella voluta dalla formola semplice HgCl. Una prova di questa ipotesi Odling la trovò nel fatto che una lamina d'oro, immersa nel vapore di calomelano,

(1) Berl. Ber. XII 2008, 2010.

(2) Monats Hefte f. Chemie I, 46.

(3) Berl. Ber. XIV, 1002.

(4) Berl. Ber. XIII, 65-85.

(5) Transunti dell'Acc. dei Lincei V, 3ª serie.

(6) Annales de Chimie et Physique t. 55, p. 5.

(7) Comptes rendus 1857, t. 45, p. 821, o più estesamente negli Ann. Chim. Phys. 1860, 3ª serie, t. 58, p. 257.

(8) J. pr. Chem. 26, 416.

(9) Citato da Williamson in una memoria nel Chem. Soc. J. [2], II, 221.

si imbianca per la formazione di amalgama, nello stesso tempo che la lamina stessa si ricopre di un deposito contenente cloruro mercurico.

Quasi contemporaneamente Erlenmeyer (1864) arrivò alla stessa conclusione (1) scaldando fortemente in pallone di vetro il calomelano per mezz'ora, e tenendo immerso nel vapore un tubo contenente mercurio; questo cominciava a bollire in contatto del vapore di calomelano, e dopo il raffreddamento trovava l'autore sull'interno del collo pel pallone, e sul tubo interno, un poco al di sopra del livello del liquido, gocciollette di mercurio insieme a del calomelano e sublimato corrosivo. Laonde Erlenmeyer trasse anche un'altra conseguenza dalla sua esperienza, cioè che la densità di vapore non può venirci in aiuto per la determinazione del peso molecolare del calomelano, dappoichè la decomposizione in  $\text{HgCl}_2$  ed  $\text{Hg}$ , può spiegarsi benissimo ammettendo la formola  $\text{HgCl}$  o la doppia  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Nel 1868 Debray (2) trovò invece che una lamina d'oro mantenuta nell'interno di un pallone, nel quale si evapora del calomelano a  $440^\circ$ , come se si trattasse di prendere la densità di vapore di questo corpo, non si amalgama affatto, e quindi concluse che la dissociazione ammessa da Odling non esiste; però Lebel fece notare che l'esperienza di Debray non contraddice l'ipotesi di Odling, poichè una lamina d'oro imbiancata dal mercurio, perde completamente questo metallo quando la si riscalda a  $440^\circ$ .

Nel 1870 Rieth (3) senza tener conto della dissociazione, determinò la densità di vapore del calomelano ed ebbe 238,2 per peso molecolare dello stesso; bisogna però osservare che l'autore lo fece soltanto come prova di metodo e che quindi egli mirava esclusivamente a comparare i suoi risultati con quelli di Mitscherlich e di Deville e Troost, senza pretendere di stabilire la formola di quel corpo.

Erano in questo stato le conoscenze intorno all'argomento, quando nel 1876 Debray (4) si accinse a fare una critica scrupolosa di tutte le esperienze conosciute, onde dire l'ultima parola sulla dissociazione del calomelano. E togliendo ad esame dapprima l'esperienza di Erlenmeyer, la trovò giustamente non decisiva, poichè, come ebbe cura di provare direttamente, nelle condizioni in cui il chimico tedesco s'era messo, i vapori di calomelano attaccano il vetro: il suo metallo alcalino si trasforma in cloruro, mentre una quantità propor-

(1) Ann. Chem. Pharm. 131, p. 124.

(2) Comptes rendus 66, p. 1339.

(3) Berichte III, 666.

(4) Comptes rendus, 83, 330

zionale di mercurio si rende libera; e questa quantità varia, come Erlenmeyer stesso aveva osservato senza darne la spiegazione, con la durata e l'intensità del riscaldamento.

In riguardo poi all'appunto mossogli da Lebel, l'autore, pur riconoscendo la poca stabilità dell'amalgama d'oro, non poté ammettere a priori che in un'atmosfera contenente una notevole quantità di mercurio non possa imbianchirsi la lamina d'oro; questa, dice, può utilmente servire soltanto se alla temperatura di  $440^{\circ}$  la tensione di dissociazione dell'amalgama d'oro è inferiore a  $\frac{1}{2}$  atmosfera, che è la tensione del vapore mercuriale nel miscuglio a volumi eguali di mercurio e sublimato corrosivo supposto da Odling; se essa invece passa  $\frac{1}{2}$  atmosfera, la lamina d'oro non potrebbe imbianchirsi in un tale miscuglio e non potrebbe quindi servire a constatarvi l'esistenza del metallo libero. Sperimentando convenientemente trovò che la lamina d'oro scaldata a  $440^{\circ}$  non s'imbianca nemmeno nel vapore di mercurio alla pressione atmosferica; non poteva quindi amalgamarsi nel pallone a densità di vapore.

Dopo questa critica severa delle varie esperienze l'autore dimostrò che la dissociazione in questione realmente esiste; egli mise a scaldare il calomelano a  $440^{\circ}$  in un tubo di platino ed introdusse nel vapore un tubo ad U vuoto, di argento dorato, nel quale passava una corrente d'acqua: il vapore condensato essendo così mantenuto alla temperatura ordinaria, non poteva subire alterazione ulteriore. Alla fine sul tubo si era condensato del mercurio molto diviso insieme a del calomelano; dunque la dissociazione ha luogo, ma l'autore crede che sia soltanto parziale e non totale come ammise Odling, dappoichè il deposito che si forma sul tubo d'argento dorato è principalmente costituito da calomelano inalterato.

Essendo stato così indubbiamente dimostrato che la dissociazione esiste, non si è potuto sinora con sicurezza assegnare una formola al calomelano; la maggior parte dei chimici preferisce la  $\text{HgCl}$  come la più semplice. Ciò non pertanto io credo che esaminando quel che sino ad oggi si conosce sull'argomento si possa arrivare a qualche conclusione; difatti la formola  $\text{HgCl}$  o il miscuglio  $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}$  conducono alla densità di vapore teoretica 8,14, mentre la formola  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  richiede 16,28. Or, se si ammette con Odling una dissociazione *completa*, tutte e due le formole del calomelano sono possibili, poichè i vari sperimentatori hanno trovato 8,35, 8,21, 8,23; ma invece Debray, come ho detto, pensa che la dissociazione sia soltanto *parziale*, ed alla stessa conclusione è arrivato nel 1868 Marignac (1) misurando il

(1) Archives des sciences physiques et naturelles t. 33, p. 191.

calore latente di volatilizzazione del calomelano. Quest'illustre sperimentatore, dopo aver misurato il calore latente di volatilizzazione del cloruro ammonico pel quale, essendoci dissociazione, ha trovato un numero molto grande, ha studiato sotto lo stesso punto di vista altri corpi, tra i quali il calomelano ad una temperatura superiore a  $400^{\circ}$ ; ed abbenchè, a causa delle difficoltà incontrate, i valori ottenuti nelle varie esperienze non siano molto concordanti come lo erano nel caso del cloruro ammonico, pure distano immensamente da quelli che si richiederebbero se avesse luogo una dissociazione completa o abbastanza grande; Marignac conchiude quindi a ragione che la dissociazione è *estremamente limitata*. Laonde noi dobbiamo ammettere che, se la dissociazione è *estremamente limitata*, il calomelano non può avere la formola  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , dappoichè la densità di vapore dataci dall'esperienza dovrebbe essere più vicina a 16,28 che a 8,14; al contrario, ammettendo la formola  $\text{HgCl}$ , si dovrebbe ottenere, come difatti si è ottenuto, 8,14 sia che la dissociazione avvenga parzialmente o completamente.

Io mi son proposto di verificare direttamente queste conclusioni. alle quali ero arrivato dal semplice esame dei fatti conosciuti, determinando la densità di vapore del calomelano in un'atmosfera satura del vapore di uno dei prodotti di decomposizione, ed ho scelto il cloruro mercurico. Per vedere dapprima se la dissociazione del cloruro mercurioso, per se stessa piccolissima, è realmente impedita dalla presenza del cloruro mercurico, ho fatto un'esperienza simile in qualche modo a quella di Debray. In un tubo di vetro del diametro di cm. 3,5 contenente un po' di amianto, e scaldato ad alta temperatura per mezzo di un bagno metallico, introdussi un miscuglio di 1 p. di calomelano e 2 p. di sublimato corrosivo ed immediatamente dopo un tubo di rame, vuoto, del diametro di cm. 1,5, chiuso alla estremità inferiore e ben dorato (1); sopra questo tubo, nel quale passava continuamente una corrente di acqua fredda, si formò un deposito bianchissimo, costituito esclusivamente da calomelano e sublimato: umettando questo deposito con acqua e fregandolo con un dito, l'oro non si amalgamò e quindi non era avvenuta dissociazione. Questa esperienza, che dura pochi secondi, ripetuta varie volte mi diede sempre lo stesso risultato; la temperatura alla quale ho operato era abbastanza elevata e certo superiore ai  $400^{\circ}$ , poichè introducendo nel bagno un tubo da saggio (preventivamente

(1) Avrei preferito un tubo di argento dorato, ma per scarsezza di mezzi dovetti rinunziarvi.



riscaldato) contenente del calomelano solo, questo si sublimava rapidissimamente ed in pochi secondi (1); una volta mi avvenne anzi che, avendo adoperato come tubo di cm. 3,5 di diametro un tubo di vetro fusibile, a causa della elevata temperatura si rammollì e fu schiacciato dalla pressione del metallo fuso.

Ripetendo in seguito l'esperienza col calomelano solo ho trovato, come Debray, dissociazione, poichè il deposito formatosi sul tubo dorato era grigio per la presenza del mercurio, e l'oro si amalgamò appena ci fu messa sopra una goccia d'acqua; questo deposito era però costituito per la maggior parte da calomelano inalterato.

Impedita così, o forse più esattamente, resa insensibile la dissociazione, non ho esitato a fare la determinazione della densità di vapore del calomelano in presenza di sublimato corrosivo, e mi son servito all'uopo dall'apparecchio di Meyer (in fondo al quale ho messo un po' di amianto) riscaldato nel vapore di mercurio; anzi in questa occasione ho osservato che il calomelano, il quale comincia appena ad evaporarsi e lentissimamente alla temperatura del mercurio bollente, si evapora invece piuttosto rapidamente a quella temperatura quando trovasi in presenza di sublimato corrosivo.

Il cloruro mercurico adoperato nelle mie esperienze era stato cristallizzato parecchie volte, e due volte sublimato; il cloruro mercurioso fu ottenuto saturando una soluzione di sublimato con anidride solforosa, riscaldandola poi verso 80°, lasciandola in riposo tutta la notte, e lavando con *acqua fredda* il precipitato cristallino formatosi sino a non avere più nelle acque di lavaggio traccia di intorbidamento con nitrato di argento.

Gli apparecchi di Meyer dei quali mi son servito aveano una capacità di poco più che 100cc. ed erano fatti dello stesso vetro che i tubi di cm. 3,5 di diametro servitimi nell'esperienza precedente.

1<sup>a</sup> *Esperienza.* Cloruro mercurico . . . . . gr.0,1050.

Cloruro mercurioso (pesato nello stesso tubicino) gr.0,0481.

$$V = 15 \text{ cc.} \quad T = 25^{\circ},5 \quad H_0 = 763$$

Quindi si ha :

Volume dell'aria secca a 0° e 760mm.	cc.13,33
» » » corrispondente al sublimato adoperato	» 8,72
» » » » calomelano	» 4,61
Densità di vapore osservata	» 8,01

(1) Marignac dice che la sublimazione del calomelano ha luogo tra i 420° e 500°.

2<sup>a</sup> *Esperienza.* Cloruro mercurico : : : gr.0,4034  
 Cloruro mercurioso (pesato nello stesso tubicino) gr.0,0563

$$V = 15,6 \text{ cc.} \quad T = 23^{\circ},2 \quad H_0 = 763,03$$

E quindi :

Volume dell'aria secca a 0° e 760 mm.	cc.14,03
» » » corrispondente al sublimato adoperato	» 8,76
» » » » calomelano	» 5,27
Densità di vapore osservata	» 8,30

Or siccome la formola  $\text{HgCl}$  richiede 8,14 e la  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  16,28, così al cloruro mercurioso spetta la prima.

Come si sa V. e C. Meyer hanno trovato (1) che la densità di vapore del cloruro ramoso conduce alla formola doppia  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

Catania. Laboratorio di Chimica della R. Università.

#### **Azione del cloruro di benzile e dello zinco sul timol naturale;**

**Nota del Dr. G. MAZZARA.**

Poco dopo che il Zincke (2) scopriva l'importante reazione del cloruro di benzile in presenza dello zinco sugli idrocarburi aromatici, il prof. Paternò (3) mostrava che lo stesso metodo di sintesi poteva estendersi ai fenoli e descriveva il fenol benzilato. In seguito studiava insieme a me il cresol benzilato (4). Però la reazione non venne estesa agli altri fenoli, nè fu esaminato se era possibile d'introdurre nei fenoli più volte il benzile, come avviene per gli idrocarburi aromatici (5). Sembrandomi importante di estendere queste ricerche ho sottoposto all'azione del cloruro di benzile e dello zinco il timol

(1) Berliner Berichte 1879, XII, p. 1116.

(2) Berliner Berichte t. III, p. 298.

(3) Gazzetta chimica ital. t. II, p. 1.

(4) Gazzetta chim. t. VIII, p. 303.

(5) Berliner Berichte, t. VI, p. 119.

naturale, e sono riuscito ad ottenere in tal modo un derivato monobenzilato ed un bibenzilato, che fanno oggetto di questa nota.

Il timol da me impiegato in questa esperienza si presentava in masse cristalline perfettamente bianche, e proveniva parte dalla fabbrica di Schuchardt e parte da quella di Erba,

### *Timol monobenzilato.*

Si prepara mescolando parti uguali di cloruro di benzile e di timol in presenza di limatura di zinco in un pallone spazioso che, pel punto elevato di ebollizione del timol, non è necessario unire ad un apparecchio a ricadere. In ciascuna operazione si possono impiegare gr. 70 di ciascuno dei due prodotti con gr. 10 a 15 di tornitura di zinco. A freddo non avviene alcuna reazione, anzi si osserva un abbassamento di temperatura, giacchè il timol si scioglie nel cloruro di benzile. Ma scaldando leggermente non tarda a manifestarsi un'abbondante svolgimento di gas acido cloridrico; ed il liquido entra in ebollizione colorandosi dapprima in rosso e poscia passando al rosso bruno. Dopo 15 o 20 minuti che è cessata l'ebollizione e lo svolgimento dell'acido cloridrico, si riscalda per un certo tempo per completare la reazione. Per purificare il prodotto si sottopone alla distillazione nel vuoto, poichè alla pressione ordinaria l'eccesso di timol e di cloruro di benzile, che non presero parte alla reazione, non passerebbero senza alterarlo.

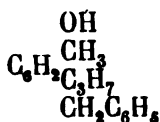
Fatto ciò, si separano le porzioni che distillano sotto 200° alla pressione di 8 mm. Sopra 200° il termometro sale rapidamente e da 240° a 260° distilla un liquido di color giallo e di consistenza oleosa. Rimane nella storta della distillazione un liquido nero che bolle a 280° alla sopradetta pressione, ma che passa difficilmente. Il distillato da 240° a 260° dopo parecchie distillazioni frazionate costituisce un liquido bianco giallastro che bolle a 255° sotto la pressione di 8 mm. Il quale, malgrado che passi a temperatura costante, non è completamente puro, perchè contiene delle piccole quantità di timol, come anche del prodotto bisostituito, secondo risulta dalle seguenti analisi fatte su diverse porzioni.

- I. Gr. 0,4108 diedero gr. 0,2972 di  $H_2O$  e gr. 1,2640 di  $CO_2$ ,
- II. Gr. 0,3361 diedero gr. 0,2604 di  $H_2O$  e gr. 1,0355 di  $CO_2$ .
- III. Gr. 0,3019 diedero gr. 0,2296 di  $H_2O$  e gr. 0,9272 di  $CO_2$ ,
- IV. Gr. 0,5251 diedero gr. 0,4062 di  $H_2O$  e gr. 1,6129 di  $CO_2$ ,

Vale a dire in rapporti centesimali :

	I	II	III	IV
Carbonio	83,90	84,01	83,73	86,08
Idrogeno	8,03	8,60	8,44	8,58

La teoria per la formola:



richiede :

Carbonio	85,00
Idrogeno	8,33

Per avere quindi questo prodotto puro bisogna sia sottoposto a parecchie distillazioni frazionate, avendo cura di liberarlo sempre dalla prime e dalle ultime porzioni; infatti esso in tal modo trattato ha dato all'analisi i risultati che corrispondono alla formola  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$ .

Infatti :

I. Gr. 0,2694 di sostanza diedero gr. 0,2101 di  $\text{H}_2\text{O}$  e gr. 0,8380 di  $\text{CO}_2$ .

II. Gr. 0,3508 diedero gr. 0,2721 di  $\text{H}_2\text{O}$  e gr. 1,0845 di  $\text{CO}_2$ .

Vale a dire in rapporti centesimali :

	I	II
Carbonio	84,81	85,08
Idrogeno	8,64	8,60

Il nuovo fenol monobenzilato è un liquido dotato di odore debolmente fenico. Raffreddato con sale e neve non sono riuscito a solidificarlo, ma diventa così denso da potere capovolgere il vaso che lo contiene senza che si versi. Anche lasciando svaporare lentamente le sue soluzioni eterree od alcoliche si ottiene allo stato liquido, e vi si mantiene abbandonandolo molto tempo all'aria. Però è fuor di dubbio, che il sopradetto fenol col lungo stare si trasformerà in una sostanza cristallizzata, giacchè ho osservato che nel liquido s'incominciavano già a depositar dei piccoli cristalli.

Un carattere importante di questo fenol è che, anche riscaldandolo, rimane indissolto nella soluzione acquosa di potassa caustica.

È insolubile ancora nell'ammoniaca e nei carbonati alcalini. Il carattere di fenol si manifesta però riscaldandolo con sodio, il quale fa sviluppare idrogeno, e lo trasforma nel corrispondente sale sodico che si decompone coll'acqua rigenerando il fenol.

Il timol benzilato dà colla soluzione di cloruro ferrico una colorazione giallastra, che diventa rosso intenso portando il liquido all'ebollizione. Questo fenol si scioglie nell'alcool, nell'etere, nel cloroformio, nella benzina ecc. ecc. È insolubile nell'acqua.

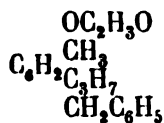
*Derivato acetilico.* Mescolando in un piccolo pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere il nuovo fenol con un eccesso di cloruro di acetile, avviene a freddo la reazione sviluppandosi dell'acido cloridrico. Per completarla si riscalda per un certo tempo. Il prodotto l'ho sottoposto alla distillazione: dapprima alla pressione ordinaria per separare l'eccesso di cloruro di acetile, ed indi nel vuoto. Si ottiene così un liquido incolore, bollente a  $245^{\circ}$  press. di 8 mm. di odore debolmente acetico, e che all'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,5978 di sostanza diedero gr. 17558 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,4042 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Vale a dire in rapporti centesimali :

Carbonio	80,11
Idrogeno	7,47

La teoria per la formula :



richiede :

Carbonio	80,85
Idrogeno	7,80

Come il fenol il derivato acetilico raffreddato con sale e neve non si solidifica. Colla soluzione di potassa o coll'acqua a caldo si decompone rigenerando il fenol.

Ho cercato ancora di preparare l'acido  $\text{C}_6\text{HCH}_3$  facendo agire

$$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_7 \\ | \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

sul fenol il sodio e l'anidride carbonica col metodo di Kolbe. Ho ottenuto infatti un acido che dalla soluzione ammoniacale si è depositato in piccoli aghetti bianchi; ma la piccola quantità di esso mi ha costretto a rimandarne ad altro tempo lo studio.

### *Timol bibenzilato.*

Come sopra abbiamo detto, nella preparazione del timol monobenzilato rimane nella storta della distillazione un liquido nero che bolle a  $280^{\circ}$ : press. 8 mill. ma che distilla difficilmente. Ora questo liquido col raffreddarsi si rapprende in una massa di cristalli impregnati di sostanza vischiosa. Per purificarli si fanno bollire con alcool diluito; la soluzione si lascia raffreddare sino a divenire tiepida, e si filtra pigliando cura di non fare cadere sul filtro la sostanza oleosa, che si incomincia a separare dopo l'ebollizione.

Il filtrato col raffreddamento deposita dei cristalli che si spremono fra carta sugante per liberarli dalle piccole quantità di sostanza oleosa, e si ricristallizzano parecchie volte dall'alcool. Anche i residui delle prime distillazioni frazionate del timol monobenzilato si rapprendono in masse cristalline butirose. Per purificarle si comprimono fortemente ed a varie riprese fra carta sugante, e la massa cristallina, liberata in questo modo dalla sostanza oleosa, si fa cristallizzare dall'alcool diluito. Si potrebbe anche ricavare questo timol bibenzilato direttamente dal prodotto dell'azione del cloruro di benzile sul timol; il quale prodotto dopo parecchie settimane, senza sottoporlo alla distillazione, si rapprende in una massa butirosa, che spremuta fortemente fra carta sugante, dà il prodotto bisostituito allo stato puro. Ma in questo caso si verrebbe a perderé fra la carta il timol monobenzilato.

Il nuovo timol bibenzilato allo stato di completa purezza cristallizza dall'alcool diluito in laminette prismatiche od aghetti perfettamente bianchi e dotati di un magnifico splendore serico. Dall'alcool concentrato si separa in una massa di aghi. Quando è in soluzione assai concentrata e calda, si separa dall'alcool diluito allo stato oleoso, ma ben presto si trasforma in una massa di aghi.

I cristalli sono inalterabili all'aria ed alla luce; sono solubili nell'etere e nell'acido acetico, nel cloroformio; insolubili nell'acqua. Come il timol monobenzilato questo fenol non si scioglie nella soluzione acquosa di potassa caustica, nè nell'ammoniaca, nè nei carbonati alcalini.

Ho provato ancora a scioglierlo nella soluzione diluita di potassa, ed anche in questo caso ho avuto dei risultati negativi.

Colla soluzione di cloruro ferrico si comporta come il derivato monobenzilato, vale a dire dà a freddo colorazione giallastra ed a caldo rossa intensa. Quando è perfettamente puro è quasi inodoro. Fonde a  $76^{\circ}$ , temp. non corretta, e si solidifica nei tubicini, ove si fa la fusione alla temperatura ordinaria. Nel vuoto alla pressione di 6 a 8 mm. in piccoli palloncini ed a fuoco nudo può distillarsi, scomponendosi in parte.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

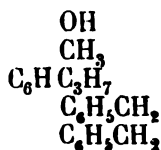
I. Gr. 0,3275 di sostanza bruciata con ossido di rame diedero gr. 1,0460 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2228 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,2590 di sostanza diedero gr. 0,8267 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1892 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Questi numeri tradotti in rapporti centesimali danno:

	I	II
Carbonio	87,08	87,02
Idrogeno	7,60	8,10

La teoria per la formula:



richiede:

Carbonio	87,27
Idrogeno	7,87

Il rendiconto dei timoli benzilati che si ottiene non è molto scarso. Impiegando gr. 80 di timol e gr. 80 di cloruro di benzile, ho ottenuto gr. 15 del derivato monobenzilato e gr. 15 del dibenzilato.

**Derivato acetilico.** Il cloruro di acetile reagisce a freddo su questo fenol sviluppando acido cloridrico. Per completare la reazione si riscalda per un certo tempo in un palloncino congiunto ad un apparecchio a ricadere. Il prodotto della reazione liberato dall'eccesso di cloruro di acetile, distillandolo alla pressione ordinaria, si trasforma col raffreddamento in una massa di cristalli stellati.

Per purificarlo l'ho distillato nel vuoto a fuoco nudo. Si è ottenuto un liquido denso vischioso che col raffreddamento si so-

l'idrifica in cristalli, i quali, guardati al microscopio, presentano la forma di piccoli aghetti di splendore micaceo disposti a ventaglio.

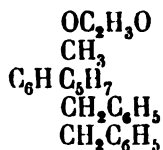
All'analisi hanno dato i seguenti risultati:

Gr. 0,2515 di sostanza diedero gr. 1,0523 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,2315 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Vale a dire in rapporto centesimale:

Carbonio	83,97
Idrogeno	7,51

La teoria per la formula :



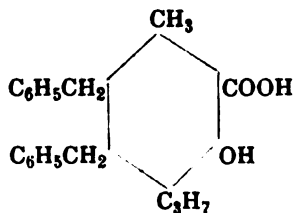
richiede :

Carbonio	83,87
Idrogeno	7,52

Il derivato acetilico di questo fenol ha un odore debolmente acetico. È solubile nell'alcool bollente, dal quale si separa per raffreddamento in magnifici aghetti prismatici.

Sembra che sia un prodotto assai stabile, perchè all'aria umida non si altera. Fonde da  $82^\circ$  a  $85^\circ$  e si solidifica dopo che si è esposto per un certo tempo alla temperatura ordinaria.

Riserbandomi ad esaminare se sia possibile ottenere anche dal fenol ordinario dei derivati più volte benzilati, mi limiterò pel momento ad accennare che la esistenza del timol bibenzilato ha una importanza speciale, perchè esso è un prodotto pentasostituito della benzina, dal quale non è improbabile col processo di Kolbe di arrivare ad un ossiacido che sarebbe un prodotto essasostituito della benzina, probabilmente della seguente costituzione:



Il quale prodotto verrebbe ad accrescere il numero molto sparuto dei derivati della benzina completamente sostituiti.

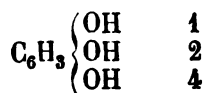
Laboratorio chimico dell'Istituto tecnico di Bari. Luglio 1881.



# Tentativo di sintesi dell'acido pirogallico;

di G. MAGATTI.

È cosa generalmente ammessa che i tre ossidrilici dell'acido pirogallico occupino i posti 1, 2, 4 nel nucleo del benzolo. Ciò però non è pienamente dimostrato dall'esperienza; imperocchè nè le trasformazioni dell'acido dibromo e diiodosalicilico (1) nè quelle dei due acidi ortoclorofenolsulfonici (2) in acido pirogallico basano su tali reazioni da non lasciare più dubbio sulla costituzione del composto ottenuto. Codeste trasformazioni furon fatte per mezzo di fusione di detti acidi con idrato potassico e hen si sa come codesta reazione sia poco atta alla determinazione de' luoghi chimici (3). Si vede inoltre, come dai due acidi isomeri ottenuti contemporaneamente per azione dell'acido solforico sull'ortoclorofenolo s'arrivi all'acido pirogallico, di maniera che in codesto caso si deve necessariamente ammettere una trasposizione d' almeno uno degli atomi o radicali che sostituiscono gli idrogeni della benzina. A codesti pochi dati sperimentali dai quali si credè poter dedurre la costituzione del pirogallolo se ne volle aggiungere uno affatto ipotetico, cioè la trasformazione dell'acido pirogallico in purpurogallina (4). Wichelhaus (5) spiega il meccanismo della formazione di codesto composto ammettendo, che nella prima fase della reazione da una molecola d'acido pirogallico si formi un ossichinone, il quale poi agisca su d'una seconda molecola di pirogallolo analogamente a quanto fa il benzochinone. Coll'ammettere la formazione d'un ossichinone Wichelhaus implica l'esistenza di due ossidrilici occupanti i posti 1 e 4 nell'acido pirogallico e quindi la seguente costituzione per il medesimo:



(1) Liebig's Annalen 120 p. 317.

(2) Loc. cit. 157 pag. 121.

(3) È cosa nota come fondendo i tre acidi bromobenzolsulfonici e quelli benzoldisulfonici con idrato potassico s'ottiene sempre resorcina, invece di idrochinone e pirocatechina.

(4) Wislicenus, Lehrbuch d. org. Chemie. 1874 p. 907.

(5) Wichelhaus, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1872 p. 846.

Da quanto ho esposto risulta chiaramente come la costituzione del pirogallolo non sia ancora sufficientemente dimostrata.

Ho tentato d'ottennero sinteticamente partendo da sostanze di ben definita costituzione ed operando sempre con reazioni blande. Il concetto che mi guidò fu il seguente: Se nell'acido pirogallico esistono due ossidrilici occupanti i posti 1 e 4 è chiaro, che introducendo un terzo ossidrilico nell'idrochinone s'avrebbe avuto il pirogallolo mentre che il dimetiletere dell'idrochinone per reazione analoga avrebbe dato o l'etere dimetilpirogallico di Hofmann (1) oppure un isomero del medesimo. Siccome partendo dall'idrochinone non mi si presentavano probabilità di riuscita, così scelsi l'etere dimetilico del medesimo e cioè tentai d'eliminare dal mononitrodimetilidrochinone:  $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$  il gruppo  $(NO_2)$  e di sostituirlo col residuo  $(OH)$ .

*Etere dimetilico del monoamidoididrochinone.* Questo composto s'ottiene facilmente riducendo il nitrodimetilidrochinone di Habermann (2) con una miscela di stagno e acido cloridrico concentrato. Dal prodotto di reazione allontanato lo stagno per precipitazione con idrogeno solforato s'ottiene la base trattandolo con idrato potassico ed estraendolo poi ripetute volte con etere. Evaporando l'estratto eterico rimane un residuo rosso bruno, che si cristallizza più volte dall'alcool diluito. S'ottiene finalmente un prodotto, che cristallizza in aghi prismatici bianchi fondenti a  $80^\circ$ , che però si colorano subitamente in rosa.

L'analisi della sostanza essiccata nel vuoto diede i seguenti valori.

I. gr.0,2875 di sostanza diedero gr. 0,6571 di  $CO_2$  e gr.0,1828 di  $H_2O$ .

II. gr.0,2410 di sostanza diedero gr. 0,5529 di  $CO_2$  e gr.0,1620 di  $H_2O$ , corrispondenti a :

I	II
C=62,33 %	62,53 %
H= 7,06 „	7,47 „

Un composto della formola  $C_6H_3\overset{OCH_3}{\underset{NH_2}{OCH_3}}$  richiede :

C=62,74 %
H= 7,18 „

(1) Berichte d. deutsch. chem. Gesel. 1878 p. 329.

(2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878 p. 1037.

L'etere dimetilico del monoamidoidrochinone è una base abbastanza energica. Dà dei sali, fra i quali vanno annoverati per la loro cristallizzabilità il solfato e l'idroclorato. L'idroclorato è solubilissimo in acqua ed alcool dai quali s'ottiene sovente in forma di lunghi aghi di color perlaceo. L'analisi di questi aghi essiccati nel vuoto diede i valori:

I. gr. 0,2168 di sostanza diedero gr. 0,1650 di AgCl.

II. gr. 0,2760 di sostanza diedero cc. 18,5 di N a 753,8 mm. e 15°.

Cl = 18,83 %

N = 7,73 %

Un composto della formola:  $\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_3$  richiede .  
 $\text{NH}_2\text{HCl}$

Cl = 18,73 %

N = 7,38

Il cloro non si può determinarlo col solito metodo adoperato per gli idroclorati. Aggiungendo una soluzione di nitrato d'argento alla soluzione dell'idroclorato s'osserva oltre al precipitato di cloruro d'argento anche un precipitato d'argento metallico dovuto alle proprietà eminentemente riduttrici della base.

Per ragione identica non si potè ottenere il cloroplatinato; il sale di platino vien ridotto istantaneamente al contatto d'una soluzione dell'idroclorato.

La facile ossidabilità della base m'indusse a tentarne l'ossidazione; speravo d'arrivare ad un composto analogo a quello ottenuto da R. Nietzki (1) trattando successivamente l'etere dietilico del mononitroidrochinone con una soluzione alcoolica di idrato potassico e acido cloridrico. Dal composto  $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{NH}_2)_2(\text{OCH}_3)_4$ , ch'io speravo ottenere, sarei passato facilmente ad un derivato  $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{OH})_2$  identico forse a quello avuto da Liebermann (2) per riduzione del cedirete, e da questo all'esaossidifenile di Liebermann (3) del quale Hofmann (4) dimostrò la stretta relazione coll'acido pirogallico. Però l'esperienze istituite a codesto scopo non mi diedero che risultati negativi.

Come tutte le amine aromatiche, l'etere dimetilico del monoamidoidrochinone dà un composto diazoico, i di cui sali però non

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 1879, p. 39.

(2) Liebigs's Annalen. 169 p. 221.

(3) Loc. cit.

(4) Ber. d. deutsch. chem. Gesell. 1879 p. 329.

poterono essere ottenuti cristallizzati. Tanto il solfato quanto il nitrito sono solubilissimi in acqua. Le soluzioni posseggono un bel colore bruno-rossastro. La decomposizione del diazocomposto con acqua non mi diede risultati positivi. S'ottengono invèro alcune gocce d'un liquido vischioso e rossastro che possiede l'odore caratteristico degli eteri pirogallici, ma la quantità minimale della sostanza avuta non mi permise di stabilire l'identità del composto cogli eteri studiati da Hofmann. Tentai anche l'ossidazione del liquido colla speranza d'ottenere il cedirete; però anche questa speranza non mi diede che risultati negativi. Ciò però non sarebbe prova sufficiente per non ammettere l'esistenza d'un etere pirogallico nel liquido. Allorchè descrissi l'etere monoetilénico dell'acido pirogallico (1) dimostrai come codesto composto non dia luogo alla formazione d'un cedirete e come questa sia forse in istretto legame col posto degli ossidrili eterificati.

Durante la decomposizione del composto diazoico si forma costantemente una grande quantità d'una resina rossa solubilissima in acidi diluiti; le soluzioni acide, che facilmente si scolorano in presenza d'alcali, hanno un bellissimo color rosso che ricorda quello della fucsina.

Da quanto esposi risulta, che il metodo da me adoperato non conduce ad alcun risultato certo per quanto concerne l'acido pirogallico.

Per ciò che riguarda l'azione dell'anidride nitrosa sull'etere del monoamidoidrochinone non si potrebbe a priori escludere la probabilità ch'esso si comporti come gli eteri pirogallici, i quali, come recentemente dimostrarono Weselsky e Benedickt (2), si trasformano sotto l'azione dell'anidride nitrosa in nitroderivati, e cioè il monometiletere dell'acido pirogallico dà un mononitroderivato, mentre il dimetiletere dà un mononitrocedirete. Nel mio caso s'avrebbe ottenuto o una benzidina tetrametossilata (composto diazoico della medesima) oppure una nitrotetrametossidifenildiamina.

Questo lavoro era già condotto a termine, allorchè apparve una Nota di Mulhäuser (3) nella quale egli descriveva alcune sue esperienze istituite allo stesso scopo tenendo la medesima via. I risultati da lui ottenuti sono identici ai miei. Egli afferma però d'aver osservato in alcuni casi tracce d'un fenolo volatile fondente a 54°. Io

(1) Berichte d. deutsch. chem. Gesell. 1879 p. 1860.

(2) Monatshefte für Chemie: 1881 pag. 212.

(3) Mulhauser, Liebig's Annalen 207 pag. 255.

credo che codesta sostanza non sia altro che del dimetilidrochinone (fonde a 55-56°) impuro. Io ebbi anche lo stesso composto allorchè preparai il derivato diazoico per azione dell'acido nitroso su d'una soluzione eterea di monamidodimetilidrochinone. Si sa come sia difficile l'aver etere affatto libero d'alcool e come quest'ultimo decomponga i composti diazoici sostituendo un atomo d'idrogeno al gruppo amidico.

---

**Sull'azione del bromo sulla naftalina;**

**di G. MAGATTI.**

---

Volendo studiare la costituzione d'alcuni derivati trisostituiti della naftalina dovetti prepararmi le bibromonaftaline formantesi per azione diretta del bromo sulla naftalina. Avendo io però ottenuto durante questa preparazione risultati differenti da quelli già da altri segnalati, credo sia utile farne menzione.

Il primo che studiò l'azione del bromo sulla naftalina fu Laurent (1) il quale ottenne la monobromo e la bibromonaftalina. Molti anni dopo Glaser (2) dimostrò come facendo agire due molecole di bromo su d'una molecola di naftalina s'ottengono contemporaneamente due bibromonaftaline isomere, l'una fondente a 81°, quella di Laurent, l'altra fondente a 76°. Jolin (3) che più tardi cercò di preparare codeste bibromonaftaline col metodo di Glaser ebbe risultati differenti. Mentre anche segnalava l'esistenza della bibromonaftalina di Laurent non poté rintracciare quella fondente a 76° epperò indicava l'esistenza d'una bibromonaftalina  $\alpha$  fondente a 60.5°-61°. Quasi contemporaneamente ai lavori di Jolin, Guareschi (4) confermava i dati di Glaser; faceva però osservare che la bibromonaftalina fondente a 76° quando non è pura fonde a 71°. Quest'ultima indicazione confermava, almeno in parte i dati di Jolin, e cioè lasciava supporre l'esistenza d'un composto fondente sotto a 76°.

(1) Ann. chim. phys. LIX pag. 217. Ann. Chem. Pharm. 12 pag. 187.

(2) Ann. Chem. Pharm. 135 pag. 40.

(3) Nova Acta soc. Upsal. 1877. Bull. soc. chim. Paris XXVIII pag. 514.

(4) Gazz. chim. ital. VII pag. 24.

Questi fatti mi fecero nascere il dubbio che l'azione del bromo sulla naftalina desse luogo alla formazione di più di due composti sino allora segnalati, e perciò abbandonato per un po' lo scopo del mio lavoro, intrapresi lo studio delle sostanze che si formano per azione diretta del bromo sulla naftalina.

Ecco come operai. A 300 gr. di naftalina che si trovavano in un gran pallone circondato d'acqua fredda aggiunsi goccia a goccia 750 gr. di bromo del commercio. Terminato lo sviluppo d'acido bromidrico, trattai il prodotto della reazione con alcool bollente, che sciolse un olio bruno da me non ancora studiato, ma che credo essere la monobromonaftalina bollente a  $285^{\circ}$ . Il residuo lo sciolsi in alcool comune bollente e lasciai cristallizzare. I cristalli che si depositano dalla soluzione ancor calda furono separati dal liquido e dopo due cristallizzazioni dall'alcool fondevano interamente a  $81^{\circ}$ . Dalle acque madri ottenni ancora un po' della medesima sostanza.

Concentrai le acque madri, le quali per raffreddamento depositarono degli ammassi cristallini che incominciano a fondere a  $67^{\circ}$  che però non sono interamente fusi a  $90^{\circ}$ . Questa sostanza fu ripetutamente cristallizzata dall'alcool, ma non avendone ottenuto nessun miglioramento nel punto di fusione decisi di cambiar solvente ed adoprai acido acetico glaciale. La soluzione acetica depone per raffreddamento delle pagliette bianche che dopo parecchie cristallizzazioni fondono costantemente a  $129^{\circ}$ . Questa sostanza è una bibromonaftalina come lo dimostra la seguente analisi: 0,1847 gr. di sostanza diedero gr. 0,2418 di AgBr corrispondenti a  $55,7\%$  di Br. Un composto della formola,  $C_{10}H_6Br_2$  richiede  $55,9\%$  di Br.

Codesta bibromonaftalina è solubilissima in etere, abbastanza solubile in alcool e poco in acido acetico glaciale. Una bibromonaftalina delle stesse proprietà, fondente a  $129^{\circ}$  fu ottenuta da Jolin (1) per azione del  $PBr_5$  sulla  $\alpha C_{10}H_5(NO_2)_2$  e sul  $\alpha C_{10}H_7SO_3H$ . Sembra identica a quella ottenuta da Darmstädter e Wichelhaus (2) per azione del Br sul  $\alpha C_{10}H_7SO_3H$ .

Allontanata codesta bibromonaftalina che chiamerò con Jolin (3) $\gamma$ , concentrai la soluzione acetica, la quale depone poi degli aghetti aggruppati a mammelloni che fondono da  $67^{\circ}$ - $76^{\circ}$ . Per quanto tentassi d'isolare i componenti di codesta miscela non mi fu possibile di modificarne il punto di fusione; nulla valsero nè le ripetute cri-

(1) Bull. soc. chim. Paris XXVIII pag. 514.

(2) Liebig's Annalen 152 pag. 298.

(3) Bull. soc. chim. Paris. XXVIII pag. 514.

stallizzazioni nè il cambiamento di solvente. Temendo che la miscela contenesse la monobromonaftalina solida di Liebermann e Palm (1) fondente a  $68^{\circ}$  ne feci l'analisi.

Gr. 0,168 di sostanza diedero gr. 0,221 di AgBr corrispondenti a 55,94 % di bromo. Una miscela di bibromonaftaline richiede 55,98 % di bromo. Per ciò la sostanza fondente da  $67^{\circ}$ - $76^{\circ}$  non è che un miscuglio di due e forse più bibromonaftalina.

Sono attualmente occupato nella continuazione di queste ricerche.

### **I basalti della Sicilia:**

**per L. RICCIARDI e S. SPECIALE.**

I basalti della Sicilia attirarono altra volta l'attenzione di Dolomieu, F. Hoffmann, Lyell, Scrope e d'altri illustri scienziati; — Waltershausen per ultimo, nella sua classica opera *Der Aetna*, si intrattenne estesamente sulla genesi di quei gruppi basaltici che trovansi nel perimetro dell'Etna; ed oltre allo studio geologico di queste rocce, l'autore se ne occupò dal punto di vista microscopico, corredando il suo lavoro con qualche analisi chimica, che noi compareremo ai risultati ottenuti analizzando le stesse rocce.

I nettunisti, e primo il Werner, attribuivano all'acqua la formazione di tutte le rocce, compresi i basalti. I plutonisti, con Hutton a caposcuola, ne ripetevano l'origine dall'azione esclusiva del fuoco.

Noi non intendiamo indagare la data in cui comparvero le prime formazioni basaltiche; perchè sarebbe lo stesso che voler rintracciare nella oscurità dei secoli, l'epoca precisa in cui eruttarono per la prima volta, il Vesuvio, l'Etna ed altri ignovomi monti. Quello che oggi si è affermato dai più reputati geologici, si è, che i basalti rinvengonsi nei terreni giuresi, fino ai post-terziari, prendendo un massimo grado di sviluppo tra i terreni cretacei e i terziari.

Nei centri in cui si rinvencono in Sicilia le formazioni basaltiche cioè, negli Scogli dei Ciclopi, in Aci-Castello, Motta, Valcorrente, Paternò, Agnone, Melilli, Buccheri, Lentini, Vizzini, Merineo e Catto-

(1) Ber. d. deu. chem. Gesel. 1876 pag. 499. Liebig's Ann. 183 p. 267.

lica, ad eccezione degli Scogli dei Ciclopi, in tutte queste località, come rilevasi dagli scritti del Di Giacomo (1), Lyell (2), F. Hoffmann (3), Waltershausen (4) vi sono indizi incontestabili di antichissimi vulcani. Il prof. C. Gemmellaro (5), sin dal 1827, descrivendo i centri vulcanici della Valle di Noto, scrisse: « In nove punti principiamente, per quanto le nostre osservazioni ci han mostrato, l'eruzioni dell'epoca prima fan riconoscere i loro antichi crateri i quali non conservando più la loro antica forma per tali non possono veramente definirsi, e mi contento meglio chiamar centri di eruzione. Le lave basaltiche globolari, il peperino, i tufi vulcanici, ed in alcuni le lave frammentarie a strati concentrici, il palesano bentosto ».

Fuchs (6) volendo spiegare l'origine dei basalti dice: « Quando l'attività vulcanica si spegne gradatamente può anche avverarsi un altro caso. Se la lava non è esaurita ma i vapori non possiedono più forza espansiva sufficiente per innalzare la rimanente fino al vertice del monte, e tuttavia questa basta per riempire la cavità interna, allora col solidificarsi di questa lava, entro il mantello costituito dal monte si forma un nocciolo massiccio.

« Tali vulcani sono proprio spenti definitivamente, ed il canale eruttivo è chiuso per sempre. Gli strati disaggregati di cui è formato il monte sono facili a distruggere, e, o vanno sfasciandosi, nel corso dei tempi, o sono portati via a poco a poco per l'azione delle acque; il nucleo interno, più difficile ad essere distrutto, è messo a nudo. Esso ha la forma di un cono, di una cappa, o di un duomo, e spesso i suoi fianchi sono ancora coperti di resti di strati di tufi e di ceneri.

« Con ciò gli antichi basalti e le trachiti si rannodano coi veri vulcani. I vulcani attivi nell'epoca terziaria e spenti prima del principio dell'epoca presente, erano in balla già da lungo tempo all'azione distruggitrice dell'acqua e dell'atmosfera in modo che furono distrutti completamente quei monti vulcanici che erano costituiti di soli materiali disaggregati, e degli altri non rimase che il nucleo massiccio coperto qua e là da un piccolo strato di tufi e

(1) Atti Gioeni S. I. T. I.

(2) Philosophical Transactions—Royal Society London. V. 148 Parte II.

(3) Geognostische Carte von Sicilia 1839.

(4) Ueber die Vulkanischen Ausbrüche in der Tertiar Formation des Val di Noto.

(5) A. G. S. I. T. III.

(6) Vulcani e terremoti—Milano 1881.



« di scorie. Perciò i basalti e le trachiti si presentano ordinariamente come con massicci, sebbene non siano che i residui degli antichi vulcani dell'epoca terziaria. »

Le idee del Fuchs furono antecedentemente sostenute dal prof. Stoppani, (1) portando ad esempio i basalti di Aussig, Siebengebirge, dell'Alvernia e della Romagna; e a noi ci è dato aggiungere: i basalti della Sicilia, specialmente quelli degli Scogli dei Ciclopi delle Timpe Rosa ed Ignazio. Del resto queste idee, svolte recentemente dallo Stoppani e dal Fuchs, furono dal Bertrand, prima del 1833, manifestate, in ispiegare la formazione di una rupe basaltica, nella Francia centrale, detta *Roche rouge*, credendola « un' antica bocca di vulcano, un fondo di cratere, spogliato dalle acque del suo inviluppo granitico. » In seguito il Burat (2) rivolgendo la sua attenzione sul quel gruppo basaltico trovava giusta la spiegazione data dal Bertrand, ed aggiungeva che quella ipotesi « si accorda in effetto benissimo, col facile disgregamento del granito, in confronto alla tenacità della roccia basaltica, e con la forma cilindroide della massa che ben rappresenta quella, che prenderebbe la lava che vi si modella, oscillando dentro la gola di un vulcano. »

#### SCOGLI DEI CICLOPI

Dei quattro scogli giganteschi, che con graduata mole si elevano a varie altezza del mare, lungo la spiaggia di Aci-Trezza, quello che per la sua grandezza, e per l'appianamento della sua superficie distinguesi dagli altri tre, vien chiamato, da quei del paese, *Isola*; gli altri tre son detti *Faraglioni*. Essi sono costituiti di roccia puramente basaltica, ad eccezione del maggiore, la cui parte superiore è formata di roccia simile all'argilla, che dal prof. C. Gemmellaro fu detta Ciclopite.

L'*Isola* poi risulta di tre distinte rocce, cioè del basalto propriamente detto, dell'analcimite, e della Ciclopite. Queste rocce sono distribuite in modo che il basalto e l'analcimite vengono a formare il letto della ciclopite, la quale vi sovrasta formando un piano inclinato, da S. O. verso N. E. di modo che, all'estremità S. O. la Ciclopite trovasi a grande altezza, mentre all'opposta ripa va a perdersi in seno alle acque.

(1) Corso di Geologia V. III. Milano 1873.

(2) Description des terrains volcaniques de la France centrale. Paris 1833.

Il Gemmellaro disse la ciclopite un prodotto di decomposizione del basalte, e corroborò quella sua idea, presentando al congresso tenutosi dagli scienziati in Napoli nel 1845, alcuni campioni di basalti in graduata decomposizione a fin di mostrare il passaggio tra il basalte propriamente detto e la ciclopite. A noi non è riuscito di osservare questo graduale passaggio, abbiamo invece notato un deciso distacco nel punto di contatto di queste due rocce. Il Waltershausen pare che non divida la opinione del Prof. Gemmellaro sulla ciclopite, poichè a p. 55 (Der Aetna) dice: « Un'attenzione speciale merita la roccia gialla argillosa che sopraggiace al basalte. In origine senza dubbio, era una formazione simile alla creta, ma per l'azione del basalte che vi penetrava, perdette completamente la qualità di argilla plastica, divenne più pura, ed alterò il suo colore da grigio che era in giallo pallido. »

*Basalte dell'Isola.*—Questo basalte si presenta in massa compatta, accidentata da geodi tappezzate da bellissimi cristalli della varietà limpida di analcime. Il colore della roccia è grigio oscuro; ridotta in finissima polvere è di color grigio, dopo calcinazione prende una tinta terra di Tripoli.

La polvere è in parte attirata dalla calamita; al cannello fonde in vetro nero, opaco, fortemente magnetico; trattata con acido cloridrico dà una leggera effervescenza, umettata sulla carta rosea di tornasole lascia una leggiera colorazione in bleu.

#### *Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	45,06	traccie di Ti
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	3,63	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,45	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	8,70	traccie di Mn
FeO	. . . . .	2,86	
CaO	. . . . .	11,81	
MgO	. . . . .	9,33	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	2,84	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	2,07	
		<hr/>	
		99,75	

Peso specifico 2,76 temp. 20°

Perdita per calcinazione 3,51 %.

**Ciclopite.** La polvere di questa roccia è di color tortorella; dopo calcinata prende una tinta terra di Siena giallastra; umettata dà una leggera reazione alcalina; fonde facilmente al dardo del cannello ferruminatorio in un vetro verdognolo, trasparente, non magnetico; con acido cloridrico dà leggiera effervescenza.

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub> . . . . .	51,15	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	1,43	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	16,58	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	7,58	tracce Mn
FeO . . . . .	1,36	
CaO. . . . .	12,79	
MgO . . . . .	3,42	
R <sub>2</sub> O . . . . .	3,08	
Na <sub>2</sub> O . . . . .	3,13	
		<hr/>
		100,52

Perdita per calcinazione 2,91 %.

Confrontando la composizione chimica del basalte dell'Isola dei Ciclopi, con quella della Ciclopite osservasi in quest'ultima un aumento di silice, di allumina, di calce, di potassa e soda; nonchè una diminuzione di anidride fosforica, ferro e magnesia. In tutte le rocce decomposte come si vedrà in seguito, si ha un aumento nella silice e nell'allumina ma non si è verificata mai la diminuzione del ferro. Del resto, se la Ciclopite ripettesse dalla decomposizione del basalte nello stato in cui si trova non dovrebbe contenere neanche tracce di ossido ferroso, mentre noi ne rinvenimmo 1,36 per cento.

Come si spiegherebbe poi l'aumento della potassa e della soda, mentre costantemente nelle rocce decomposte abbiamo ottenuto sempre quantità inferiori a quelle rinvenute nelle rocce indecomposte? Tutti questi fatti ci confermano, che la ciclopite non si è formata in seguito alla decomposizione del basalte.

**Termantide.** Con questo nome il Prof. Gemmellaro intendeva indicare una roccia che si rinviene nell'isola dei Ciclopi e che egli credeva fosse ciclopite alterata dal fuoco, come scrisse in una *Memoria, sul basalte decomposto*: « . . . è evidente che essa (l'analcimite) è venuta nello stato d'igneo fusione attraverso la ciclopite, vi si è introdotta in filoni, in vene, ed in tutti i sensi, riducendo

a roccia più solida, ad una specie di termantide, quella parte che vi sta in contatto; . . . »

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	46,47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	18,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	1,64
FeO	. . . . .	4,81
CaO	. . . . .	10,17
MgO	. . . . .	2,47
K <sub>2</sub> O	. . . . .	2,88
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	2,22
		<hr/>
		100,26

Peso specifico 2,42 temp. 20°,

Perdita per calcinazione 2,52 p. %.

Comparando i dati analitici della termantide, con quelli della ciclopite, rilevasi che la prima contiene una maggiore quantità di silice, di anidride fosforica, di allumina, e di ossido ferroso, mentre trovasi in quantità minore il sesquiossido di ferro, la calce la magnesite gli alcali. Innanzi tutto fa smettere qualunque idea, che la termantide fosse derivata dalla ciclopite, il fatto, che in questa ultima la quantità di ossido ferroso corrisponde a 1,36 mentre che nella termantide aumenta a 4,81 per cento. Non solo questo fatto, ripetiamo, non ci fa credere che la termantide fosse ciclopite alterata dal fuoco, ma un'altra prova più eloquente, ce l'avemmo in analizzare il basalte della rupe di Aci-Castello, che fu investito dalla lava dell'Etna del 1869: trovammo che la composizione chimica del basalte alterato dal contatto della lava, differiva dal basalte non alterato, per la completa scomparsa del protossido di ferro. Essendo dunque impossibile l'aumento di ossido ferroso in una roccia investita dal fuoco, noi lasciando pure il nome di termantide alla roccia analizzata, non consentiamo però, che questa rispondesse alla ciclopite alterata dal fuoco.

Sulla termantide dell'Isola dei Ciclopi rinvenimmo una incrostazione mammellonare, ricoperta da uno strato opaco. La massa liberata da questo strato è traslucida vetrosa.

La sostanza polverizzata è bianca ; per la calcinazione prende una tinta grigio rossastra. La polvere è infusibile al dardo del cannello ferruminatorio ; fonde perfettamente col sale di fosforo e borace dando la perla del ferro.

*Composizione centesimale*

CO <sub>2</sub>	. . . . .	41,90
CaO	. . . . .	50,96
MgO	. . . . .	2,62
SrO	. . .	tracce spettroscopiche
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (con tracce di Cr).		2,46
SO <sub>3</sub>	. . . . .	tracce
Cl	. . . . .	tracce
H <sub>2</sub> O.	. . . . .	0,33
		<hr/>
		100,07

*Analcime.* Questo minerale trovasi in isplendidiissimi esemplari, nelle geodi del basalte dell'isola dei Ciclopi.

I nitidi cristalli, finamente polverizzati, per l'azione del calore subiscono una perdita corrispondente a 8,18 per cento. Di questo minerale si conoscono due analisi, una riportata dal Bombicci (1), l'altra dal Waltershausen (2).

	I	II	III
SiO <sub>2</sub>	53,2	53,72	54,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,1	24,03	22,86
Na <sub>2</sub> O	12,2	7,92	2,00
K <sub>2</sub> O	1,5	4,46	10,56
CaO	0,2	1,23	1,67
MgO	—	0,05	0,38
H <sub>2</sub> O	7,7	8,50	8,18
		<hr/>	<hr/>
	39,9	99,91	100,04
Peso specifico	,	2,23	2,21

(1) Mineralogia. V. 2 parte seconda pag. 836.

(2) Der Aetna. Waltershausen-Lasaulx.

I. Analisi del Bombicci.

II. Waltershausen.

III. Ricciardi e Speciale.

I dati analitici riportati dal Bombicci, si avvicinano molto alle quantità per cento, che domanda la formola generalmente adottata per questo minerale; quelli del Waltershausen se ne allontanano di molto, specialmente negli alcali, in cui pare che la potassa vada a sostituire parte della soda; nel nostro caso poi, la soda è stata quasi completamente sostituita dalla potassa. Questo fatto ci fece ripetere più volte l'analisi, e ci avemmo sempre gl'identici risultati; e possiamo affermare di avere operato su campioni perfettamente limpidi, e di considerevole grossezza.

#### RUPE DI ACI-CASTELLO.

Questa rupe si eleva superba perpendicolarmente, su di una larga base di forma ovale, che di continuo è battuta dalle onde del mare. Essa porta nella sua parte superiore i ruderi di un antico castello. La base cade a picco nelle acque, e sino a considerevole profondità, se si tien conto della vicinanza della spiaggia. Nella parte che guarda l'Est essa offre un prolungamento a scarpa, che si inoltra in seno al mare.

La curva ellittica che delinea la base, è solo interrotta dal lato O. dalla lava dell'Etna eruttata nel 1169. Questa corrente investì da quel lato la rupe, ricoprendone in parte la base, e producendo nel basalte che le sta in contatto, un'alterazione per uno strato di circa 25 centimetri, senza formazione di ossidiana.

Oltre il basalte la rupe è costituita di un tufo palagonitico, ricco in zeoliti, che il Gemmellaro chiamò peperino, avente un magma di color rossastro, che cementa pezzi di basalte e di ossidiana.

Il basalte costituente la rupe, offre importanti particolarità, tanto per la forma, quanto per la superficie e la sua giacitura. Esso presentasi in masse sferoidali di varie grandezze, del diametro variabile dai 40 ai 90 centimetri; composte di prismi pentagoni, articolati a breve distanza, i quali convergono al centro, e sono rivestiti di uno strato comune di ossidiana.

*Basalte globulare.* Questo basalte non arriva alla durezza di quello degli Scogli dei Cicli, il quale resiste abbastanza al martello; la sua polvere è in parte attirata dalla calamita; fonde facilmente al cannello in vetro nero, opaco, magnetico; ha reazione alcalina quando

viene umettata sulla carta rossa di tornasole. Allo stato naturale la polvere è di color grigio, che per forte calcinazione si muta in *terra di Siena rossastra*.

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	49,92	tracce di Ti.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,25	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,41	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,34	tracce Mn.
FeO	. . . . .	0,96	
CaO	. . . . .	14,05	
MgO	. . . . .	6,30	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,09	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,48	

---

100,30

Peso specif. 2,34 temp. 20°

Perdita per calcinazione 7,07 per cento.

*Ossidiana*. Le masse globulari, che costituiscono la rupe, son ricoperte, come abbiain detto, di uno strato di ossidiana, dello spessore di circa un centimetro. È di struttura compatta ed omogenea; ridotta in polvere piglia un colore grigio-verdastro, mutandosi per la calcinazione in caffè; fonde al cannello riprendendo il suo aspetto naturale; la polvere dà leggiera reazione alcalina.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	51,34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	14,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	10,00
FeO	. . . . .	6,46
CaO	. . . . .	6,21
MgO	. . . . .	5,77
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,46
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,97

---

100,62

Peso specifico 2,653 temp. 18°.

Perdita per calcinazione 2,08 per cento.

**Basalte alterato dalla lava.** Questo basalte, alterato dal contatto della lava dell'Etna, ha conservato la sua forma prismatica; la sola differenza che ci è dato notare apparentemente si è, il colore rossastro acquistato a quel contatto.

In massa agisce leggermente sull'ago calamitato; ridotto in fina polvere fonde al cannello in vetro nero, opaco, magnetico. Ha reazione alcalina. La sua polvere, terra d'ombra rossastra, non subisce alcun cambiamento per la calcinazione.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	50,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	4,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,05
CaO	. . . . .	11,20
MgO	. . . . .	7,05
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,08
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,11
		<hr/> 100,20

Peso specif. 2,56 temp. 20°.

Perdita per calcinazione 3,12 per cento.

**Tufo palagonitico.** Il tufo palagonitico costituisce circa un decimo dell'intera rupe, e le sta addossato dalla parte Sud-Est; nello insieme ha un colore rossastro; ma polverizzato piglia una tinta *terra di Siena*, che per l'azione del calore si fa più oscura; è attaccata in parte dagli acidi con leggera effervescenza e separazione di silice gelatinosa; ha reazione debolmente alcalina. La composizione di questo tufo è variabilissima, e noi riportiamo la media di cinque analisi.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	46,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	2,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	12,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	8,63
FeO	. . . . .	2,73
CaO	. . . . .	6,32
MgO	. . . . .	10,43
K <sub>2</sub> O	. . . . .	2,58
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	9,20
SO <sub>3</sub>	. . . . .	tracce
		<hr/> 100,45

Peso specif. 2,43 temp. 20°.



*Phillipsite*. Fra i varii minerali contenuti nel tufo palagonitico di Aci-Castello, la *Phillipsite* è il più abbondante. Di questo minerale, che si presenta in piccoli mammelloni, si conoscono due analisi, una del Waltershausen e l'altra di W. Fresenius.

Eccole :

	I	II	III
SiO <sub>2</sub>	48,53	48,67	48,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,88	22,20	23,92
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,64	0,16	tracce
CaO	2,94	3,57	2,81
MgO	1,60	0,07	0,95
K <sub>2</sub> O	3,82	2,76	4,50
Na <sub>2</sub> O	6,18	7,47	2,03
H <sub>2</sub> O	14,76	15,17	17,18
	<hr/> 100,33	<hr/> 100,25	<hr/> 99,55

I. Waltershausen.

II. W. Fresenius.

III. Ricciardi e Speciale.

#### TIMPA ROSA, E TIMPA IGNAZIO

Le colline terziarie, che si estendono al Nord della rupe di Aci-Castello sino ad Aci-Trezza, sono in alcuni punti attraversate da formazioni basaltiche, in inoltrata fatiscenza.

Tanto negli Scogli dei Ciclopi, che nelle due *timpe*, *Ignazio* e *Rosa*, che costituiscono questa formazione basaltica, non si osservano tracce di crateri, o di altro materiale caratteristico dei vulcani sub-aerei. Lo stesso non può dirsi per la rupe di Aci-Castello, della cui genesi così ne parla il Prof. C. Gemmellaro: « Un altro gruppo « serve di base alla rupe di Aci-Castello e quivi, come ho ripetute « volte osservato e descritto, una nuova azione di fuoco ha viva- « mente attaccato la roccia, e ne ha convertito i prismi in basalte « globulare, spingendoli attraverso un gola di cratere, di cui non « resta al dì d'oggi altro vestigio che un materiale di frantumi, « analogo più presto ad un peperino, che altro materiale vulcanico. « Alla base della rupe l'antica roccia basaltica si trova in posto, tutta

« costituita di prismi regolari , di cui le articolazioni hanno il carattere di reciproca convessità e concavità. » (1)

Secondo il Waltershausen i basalti costituenti le due timpe Ignazio e Rosa, sotto il punto di vista petrografico, pare che siano identici a quelli di Motta e di Paternò.

*Basalte di timpa Rosa.* Sino a quasi metà dell' altezza della collina si osservano fra la roccia basaltica , alcuni strati di arragonite, dello spessore di circa un centimetro. Questi piccoli filoni, che tali possono considerarsi , sono costituiti di due strati della stessa arragonite amorfa, che serve di ganga a quella cristallizzata. Essi stanno come le salbande dei filoni propriamente detti. Il basalte di timpa Rosa è più che gli altri in avanzata fatiscenza ; la parte poi non alterata, in massa è di color grigio-scuro, ridotta in polvere è di color piombino, fonde facilmente al cannello in vetro nero, opaco, poco magnetico. Per calcinazione la polvere acquista una tinta terra d'ombra rossastra. Ha leggiera reazione alcalina.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	49,95
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,86
FeO <sub>3</sub>	. . . . .	13,48
FeO	. . . . .	1,37
CaO	. . . . .	10,04
MgO	. . . . .	5,62
K <sub>2</sub> O	. . . . .	0,72
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,30

---

100,26

Peso specifico 2,59 temp. 20°.

Perdita per calcinazione 5,55 per cento.

*Basalte alterato di timpa Rosa.* Polverizzato è di color piombino giallastro, fonde in vetro nero , opaco, magnetico. Ha leggiera reazione alcalina ; per l' azione del calore la polvere acquista una tinta terra d'ombra rossastra.

(1) Ulteriori considerazioni sul basalto. A. G. S. II. Vol. XVI.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	50,78
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	14,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	14,61
FeO	. . . . .	tracce
CaO	. . . . .	9,67
MgO	. . . . .	5,59
K <sub>2</sub> O	. . . . .	0,49
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,29

100,10

Perdita per calcinazione 6,00 per cento.

*Basalte della timpa Ignazio.* Questa collina è costituita completamente di basalti prismatici, coverti da uno strato poco potente della formazione cretacea, che forma i terreni circostanti. La disposizione di questi prismi è talvolta a ventaglio, e tal'altra perpendicolare, come stupendamente si osserva in un taglio artificiale fatto per la costruzione della strada ferrata Catania Messina, che divide in due parti la collina. Questo basalte è allo stato di minor faticenza di quello della timpa Rosa, e ciò rilevasi dai rapporti dei risultati analitici ottenuti, non che dai prodotti della loro decomposizione. La timpa Rosa, dà un detrito poco coerente, di color rossastro, a cui forse si deve il nome dato alla collina, proveniente dallo stato di sopraossidazione del ferro: mentre che il prodotto di decomposizione del basalte della timpa Ignazio, è grigio, e meno sciolto, forse, per la maggior quantità di allumina che contiene rispetto al sesquiossido di ferro.

In quanto alla fertilità del terreno che si forma dalla decomposizione di queste rocce, dobbiamo osservare, che è molto diversa nelle due colline; difatti vediamo che la timpa Rosa ad altro non dà vita che all'avena hyrsuta (Roth), mentre che sul prodotto di decomposizione della timpa Ignazio attecchiscono svariate piante, fra cui la vite. L'anidride fosforica in più che trovasi in questo basalte ci spiega la maggiore fertilità del terreno.

Il basalte non alterato, ridotto in polvere è di color piombino, fonde facilmente al dardo della fiamma in vetro nero, opaco, ma-

guetico, per calcinazione prende una tinta *terra di Siena*. Dà reazione alcalina.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	49,52
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	2,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	14,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	5,80
FeO	. . . . .	5,86
CaO	. . . . .	10,27
MgO	. . . . .	7,14
K <sub>2</sub> O	. . . . .	2,15
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,15
		<hr/>
		100,83

Peso specif. 2,75 temp. 30°.

Perdita per calcinazione 3,04 per cento.

*Basalte alterato della timpa Ignazio.* I prismi basaltici costituenti la timpa Ignazio, hanno uno strato esterno di basalte alterato, che spesso arriva a circa un centimetro e mezzo. Polverizzato è di color verde olivastro, fonde in vetro nero, opaco, magnetico; per l'azione del calore cambia in tortorella giallastro. Dà leggerissima reazione alcalina.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	52,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	15,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	12,87
FeO	. . . . .	0,68
CaO	. . . . .	8,53
MgO	. . . . .	6,12
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,18
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	1,70
		<hr/>
		99,73

Perdita per calcinazione 3,82 per cento.

I basalti di Motta S. Anastasia appartengono alle formazioni più antiche; (1) e mostrano importanti particolarità allo studio geologico. La formazione cretacea costituisce tutte le colline di questo distretto e si allarga quasi su tutta la Piana di Catania: essa è attraversata in questo punto dall'eruzione di basalto. La formazione basaltica giace sopra uno strato di tufo e di conglomerato, costituito di frammenti di basalte, ciottoli quarzosi, ed argilla. Questo gruppo basaltico consta di tre masse; la più grande è quella su cui s'innalza il castello e parte del paese; le altre due minori si osservano al di sotto del sentiero che circonda la rupe, e son disposte con essa sopra una comune screpolatura che è diretta da S. E. a N. O., indipendente perciò dall'asse centrale dell'Etna.

Il Waltershausen parlando di questi basalti accenna solo ad una varietà; noi invece abbiamo osservato, che la rupe è costituita di due varietà molto distinte. L'una ha un color grigio verdastro, mentre l'altra piombino giallognolo; nè questa variazione di colore può attribuirsi ad alcuna decomposizione, dappoichè sono due varietà distinte come ce lo dimostrano le analisi e la differenza dell'idratazione; difatti noi vediamo, nella varietà chiara, che potrebbe esser considerata come decomposizione della varietà scura, una quantità maggiore di alcali e di protossido di ferro.

*Varietà chiara.* Questo basalte, in blocco agisce debolmente sull'ago calamitato. Finamente pulverizzato fonde al cannello in vetro nero, opaco, magnetico. La polvere color piombino giallognolo, calcinata, si cambia in rosacco amarantino. Dà leggiera reazione alcalina.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	53,36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,99
FeO	3,18
CaO	10,01
MgO	6,89
K <sub>2</sub> O	2,81
Na <sub>2</sub> O	1,40
	<hr/>
	99,69

Peso specifico 2,85 temp. 19°.

Perdita per calcinazione 0,72 per cento.

(1) Der Aetna etc. pag. 48, II Band.

*Varietà scura.* Agisce sull'ago calamitato, polverizzata fonde al dardo del cannello in vetro nero, opaco, magnetico, colora la carta rossa leggermente in bleu. La polvere in massa è di color grigio verdastro, che per l'azione del calore si muta in mattone nerastro.

Di questo basalte ci abbiamo un'analisi di Lasaulx, che noi riproduciamo. Dalle osservazioni microscopiche eseguite dal Waltershausen, su questa roccia, risulta la presenza di cristallini di apatite, però il Lasaulx nella sua analisi ha trascurato la determinazione dell'anidride fosforica.

*Composizione centesimale.*

	I	II
SiO <sub>2</sub>	47,63	52,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	tracce	0,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,78	13,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,32	11,70 tracce di Mn
FeO	5,03	2,49
CaO	10,52	10,55
MgO	5,43	6,14
K <sub>2</sub> O	6,31	0,93
Na <sub>2</sub> O		1,78
H <sub>2</sub> O	1,41	
CO <sub>2</sub>	0,36	
	<hr/> 99,79	<hr/> 99,83
Peso specifico	2,85	2,87
Perdita per calcinazione	2,83 per cento.	

I. Lasaulx.

II. Ricciardi e Speciale.

BASALTE S. BIAGIO

A partire da Motta. prima di giungere a Paternò, sulla sinistra della strada presso Valcorrente, la formazione basaltica viene allo scoperto, attraversando il terreno argilloso; essa continua così sino al torrente San Biagio presso la *salinella*, dove abbiamo raccolti i nostri campioni.

La roccia presentasi con struttura compatta ed omogenea, lasciando scorgere rari cristallini di olivina. Le cavità che son sparse

nella massa contengono spesso aggruppamenti di cristalli d'arragonite; altre sono tappezzate completamente da una sostanza color rosso scuro, che, guardata con forte ingrandimento, appare formata di microscopici cristalli. Nella nostra nota preliminare (1) non ci fu dato pubblicarne l'analisi; ora in darne la composizione, dobbiamo ricordare che essa aveva già attirata l'attenzione del Prof. Maravigna, (2) il quale in una sua memoria letta all'Accademia Gioenia, nella seduta del febbraio 1829, intitolata *Materiale per servire alla compilazione della orittognosia Etnea*, parlando di questa sostanza, disse; « Il carbonato di calce ferriero si trova  
« in una lava antica di Aci-Reale, e giace nelle cellule di essa o  
« solo od unitamente all'arragonite. La seconda varietà si trova in  
« una lava di Paternò delle Salinelle. Le cellule di essa sono in-  
« tonacate di una crosta giallognola o d'un rosso oscuro, che guar-  
« date con la lente presentano dei tubercoli o dei mammelloni, su  
« di essi giacciono ordinariamente l'arragonite aciculare libera  
« o raggianti e la prismatica. »

In una nota a questo capitolo l'autore disse: « Il carbonato di calce ferriero non è stato pria d'ora nè osservato nè descritto da altri che han voluto occuparsi delle nostre cose vulcaniche ».

Il basalte non ha alcuna azione sull'ago calamitato, mentre fuso è fortemente magnetico. Una scheggia al dardo della fiamma fonde con subbollimento, emanando vivissima luce. La polvere umettata sulla carta rossa di tornasole dà leggiera reazione alcalina.

#### *Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	51,25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	0,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	8,35 tracce di Mn
FeO	. . . . .	5,28
CaO	. . . . .	13,55
MgO	. . . . .	2,19
K <sub>2</sub> O	. . . . .	2,63
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	2,65

---

100,49

Peso specifico 2,45 temp. 15°.

Perdita per calcinazione 6,11 per cento, di cui 4,87 CO<sub>2</sub>.

(1) Gazzetta Chimica t. XI, 1881.

(2) A. G. S. I, t. V, p. 155.

*Incrostazione rossa.* Il colore rosso mattone della polvere di questo minerale non è alterato menomamente per l'azione del calore. È completamente solubile nell'acido cloridrico, con forte effervescenza e separazione di alcuni fiocchi di silice.

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	4,20	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	tracce	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	6,36	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	34,66	tracce di Mn
CaO.	. . . . .	52,91	• Sr
MgO	. . . . .	1,23	
K <sub>2</sub> O	}	0,15	
Na <sub>2</sub> O			
CuO	. . . . .	0,53	
		<hr/>	
		100,04	

Per la calcinazione perde 34,80 per cento, di cui solo 23,13 rappresentano anidride carbonica. La calce dunque pare che non esista tutta allo stato di carbonato.

*Arragonite.* Questo minerale trovasi in bellissimi campioni nelle geodi del basalte del torrente S. Biagio; è perfettamente limpido ed incolore, la sua polvere bianca, per la calcinazione, prende una tinta rossa dovuta alla sopraossidazione di una piccolissima quantità di protossido di ferro.

*Composizione centesimale*

CaCO <sub>3</sub>	. . . . .	96,26
SrCO <sub>3</sub>	. . . . .	3,22
FeO	. . . . .	0,04
H <sub>2</sub> O	. . . . .	0,48
		<hr/>
		100,00



## BASALTI DI PATERNÒ (1)

I basalti di Paternò in rapporto a quelli di Motta si trovano nelle identiche condizioni geologiche; anche la rupe di Paternò si innalza dalla pianura come massa isolata, appoggiandosi dalla parte Nord sugli estremi contraforti delle correnti di lava dell'Etna, dalle quali non è separata che per mezzo di un piccolo tratto di terreno cretaceo. Essa mostra come base uno strato di tufo bruno, che sembra sopraggiacere alla creta, e che contiene dei ciottoli e pezzi di argilla.

Dalla parte S. E. della roccia, a destra del sentiero che dal paese conduce alla piccola chiesa della Consolazione, si estende un conglomerato, formato di scorie e piccole bombe, le quali fan testimonianza dell'esistenza d'un cratere, ora scomparso. Questi avanzi di una formazione essenzialmente scoriacea non si trovano nei tufi di Motta S. Anastasia.

Il Waltershausen per ispiegare la formazione dei basalti di Paternò dice: La formazione dei basalti di Paternò avvenne dopo la deposizione degli strati di ciottoli, quindi in tempi post-diluviali. La qualità dei suoi tufi, e la formazione porosa e scoriacea dello stesso basalte, che si assomiglia alle lave dell'Etna, fa supporre che il basalte di Paternò sia ancora più moderno di quello di Motta S. Anastasia. La eruzione che formò la rupe di Paternò cominciò con potente eruzione di cenere la quale cementata dall'acqua diede luogo alla formazione di strati di tufo. Noi riportando quanto scrisse il Waltershausen, non intendiamo nè affermare, nè combattere le sue vedute; vivissime discussioni si sono fatte, su questo argomento, fra Lyell ed altri illustri scienziati. A noi non è dato entrare nell'ardua quistione.

Nelle vicinanze della chiesa della Consolazione in un luogo detto *mulinazzu*, si trovano ammassi irregolari di basalte. Il magma di questa roccia mostra una struttura omogenea, senza alcuna netta distinzione dei suoi componenti mineralogici; solo vi si scorgono dei piccoli grani di olivina sparsi per la massa, e delle laminette sottilissime di labradorite. Essa è sparsa di cellette talvolta grandi, alcune delle quali tappezzate di piccoli cristallini di arragonite, altre piene di un olio minerale, il quale, appena

(1) Di questo gruppo basaltico ci serviamo della descrizione datane dal Waltershausen.

vien rotta la roccia, si spande con apparenza oleosa, e si volatilizza spandendo un odore fortemente bituminoso. Dello studio di questo olio se ne occupò il Prof. O. Silvestri in una sua memoria: *Sopra alcune paraffine ed altri carburi d' idrogeno omologhi che trovansi contenuti in una lava dell' Etna* (1).

La roccia presa allo stato naturale ha una densità 2,85 (temp. 15); dopo fusione il suo peso specifico scende a 2,47. Allo stato naturale è leggermente magnetica, mentre dopo fusione è fortemente attirata dalla calamita.

L'analisi chimica della roccia, dopo aver eliminati gli idrocarburi, ha dato :

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	50,20	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,67	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	17,84	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	7,49	tracce di Mn.
FeO	. . . . .	3,63	
CaO	. . . . .	10,72	
MgO	. . . . .	3,52	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,88	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	2,68	
		<hr/>	
		99,72	

Per la calcinazione perde 3,16 per cento dopo completo esaurimento con etere perde solo 1,72 per cento.

Scendendo dalla parte occidentale della rupe, per il sentiero che va verso il Simeto, presso la piccola chiesa di San Marco, trovansi un deposito di tufo bruno a grossi grani, alterato dal tempo, il quale, come dalla parte opposta della rupe, giace sopra strati di creta; un po' verso S. O. appare la formazione terziaria coperta di masse isolate di basalte. Questa roccia è compatta, e lascia vedere chiaramente, ad occhio nudo, i componenti mineralogici, specialmente dei grossi grani di olivina di cui è molto ricca.

Finamente polverizzata viene attirata dalla calamita, prima e dopo la calcinazione. La polvere esposta al dardo del cannello ferruminatorio fonde in vetro nero, fortemente magnetico. La polvere è di color piombino ceruleo, che dopo calcinazione si cambia in amarante; dà reazione alcalina.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	50,44	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,13	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	12,35	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	7,10	tracce di Mn
FeO	. . . . .	5,68	
CaO	. . . . .	10,82	
MgO	. . . . .	8,07	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,13	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,12	
		<hr/>	
		99,86	

Peso specifico 2,89 temp. 18°.

Il basalte S. Marco, come abbiamo detto, è ricchissimo in olivina, che ci è stato facile separare dalla massa, e sottoporla ad analisi; essa non differisce in altro da quella delle lave dell'Etna, che per un po' di allumina in più che contiene.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	40,77	
MgO	. . . . .	47,27	
FeO	. . . . .	10,05	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	1,21	
NiO {	. . . . .	0,32	
CoO }			
H <sub>2</sub> O	. . . . .	0,34	
		<hr/>	
		99,96	

Peso specifico 3,36 temp. 18°.

A Nord-Ovest della rupe si trova un gruppo basaltico che dai paesani vien distinto col nome *Rocca di S. Pietro*. L'aspetto di questo basalte è molto somigliante a quello di S. Marco, solo i costituenti mineralogici sono meno distinti. La sua polvere è in parte attirata dalla calamita, esposta al dardo del cannello fonde in vetro nero, opaco, fortemente magnetico; dà reazione alcalina; per calcinazione cambia il suo colore piombino verdastro in mattone nerastro.



*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	54,20	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,53	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	11,89	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	4,53	tracce di Mn
FeO	. . . . .	5,53	
CaO	. . . . .	10,43	
MgO	. . . . .	6,93	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,65	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,60	
		<hr/>	
		100,29	

Peso specifico 2,78 temp. 18°.

Perdita per la calcinazione 1,81 per cento.

## DA VALSAVOJA A BRUCOLI (1)

Lungo la strada ferrata che da Catania porta a Siracusa , e proprio nel tratto compreso fra la casa cantoniera N. 95, e la trincea Arcile, si rinvencono diversi gruppi basaltici che noi distinguiamo come segue :

I. BASALTE DELLA TRINCEA CARMODO O CARMITU.

II. BASALTE PRESSO LA CASA CANTONIERA N. 96 CHE PRECEDE LA GALLERIA VALSAVOJA.

III. BASALTE DELLA GALLERIA VALSAVOJA, IMBOCCO NORD.

IV. BASALTE DELLA GALLERIA VALSAVOJA, CENTRO DELLA MONTAGNA.

V. BASALTE DELLA TRINCEA BASALTI.

VI. BASALTE DELLA TRINCEA CIPELLETTI.

VII. BASALTE DELLA TRINCEA CANNITELLO.

VIII. BASALTE DELLA TRINCEA ARCILE.

*Basalte della trincea Carmodo (o Carmitu).* Questo basalte in massa è di color grigio chiaro , di struttura compatta ed omogenea, lascia vedere delle laminette di labradorite, e rari cristallini di olivina. Agisce debolmente sull'ago calamitato , anche dopo la fusione. Dà reazione alcalina.

(1) Di questi basalti e degli altri compresi nella Val di Noto vedi Atti Gioene S. I. T. I.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	42,42	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,82	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	12,53	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	11,52	tracce di Mn.
FeO	. . . . .	1,08	
CaO	. . . . .	18,73	
MgO	. . . . .	9,11	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	2,28	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	0,82	
		<hr/>	
		100,31	

Peso specifico 2,79 temp. 20°.

Perdita per la calcinazione 9,26 per cento.

*Basalte presso la casa cantoniera N. 96.* Questo gruppo basaltico fu messo allo scoperto dalla costruzione ferroviaria; la roccia in posto non offre nessuna forma prismatica, come osservasi nella maggior parte degli altri gruppi basaltici.

Questo basalte presenta un principio di fatiscenza, tanto che i piccoli cristalli di pirossene sono sostituite da piccole macchie rosastre. Fonde al cannello in vetro nero, opaco, magnetico; dà reazione alcalina.

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. , . . . . .	52,49	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,66	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,10	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	12,21	tracce di Mn
FeO	. . . . .	1,66	
CaO	. . . . .	11,50	
MgO	. . . . .	3,82	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	0,77	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	2,89	
		<hr/>	
		100,10	

Peso specifico 2,66 temp. 20°.

Perdita per calcinazione 1,80 per cento.

*Basalte della Galleria Valsavoia, imbocco Nord.* Questo basalte in massa è di color rossastro. Le molte geodi che vi si osservano, sono alcune tappezzate di arragonite. Fonde al cannello in vetro nero, opaco, magnetico; dà reazione alcalina

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	51,35	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,73	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	11,58	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	12,15	tracce di Mn
FeO	. . . . .	1,68	
CaO	. . . . .	12,03	
MgO	. . . . .	6,07	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,64	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	1,68	

---

99,91

Peso specifico 2,77 temp. 20°.

*Basalte della Galleria Valsavoia, centro della montagna.* Il basalte dell'interno della galleria Valsavoia è di colore bigio-oscuro. e, sebbene d'aspetto compatto ed omogeneo, pure va facilmente in decomposizione. Fonde al cannello in vetro nero, magnetico; dà reazione alcalina.

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	50,40	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,91	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,52	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	20,62	tracce di Mn
FeO	. . . . .	1,75	
CaO	. . . . .	11,12	
MgO	. . . . .	7,13	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,05	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	2,46	

---

99,96

Peso specifico 2,77 temp. 20°.

*Basalte della trincea Basalti.* La trincea Basalti è costituita completamente di stupende colonne prismatiche di rocce basaltiche.

Questo basalte presenta le parti esterne in inoltrata fatiscenza che si avvanza rapidamente verso il centro della massa, tanto vero che solo in meno di quindici anni che questi basalti furono messi allo scoperto dalle costruzioni ferroviarie, la crosta alterata ha acquistato in alcuni punti sino a circa tre centimetri di spessore.

La roccia non alterata è di color grigio oscuro, compatta ed omogenea; agisce debolmente sull'ago calamitato, anche dopo la fusione; ridotta in polvere è di color grigio, gli acidi l'attaccano parzialmente, dà leggiera reazione alcalina.

*Composizione centesimale*

Si <sub>2</sub> O	. . . . .	47,40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	11,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	7,17
FeO	. . . . .	3,90
CaO	. . . . .	14,65
MgO	. . . . .	8,45
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,22
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	4,16
		<hr/>
		100,23

Peso specifico 2,89 temp. 20°.

Perdita per calcinazione 0,92 per cento.

*Basalte alterato.* Questa parte decomposta del basalte N. V. è friabile e si risolve facilmente in un terreno piuttosto fertile.

Il colore grigio oscuro della polvere non prova nessun cambiamento per la calcinazione; fonde facilmente in vetro nero, opaco, debolmente magnetico.

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	54,08	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,25	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	11,14	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	9,81	tracce di Mn
FeO	. . . . .	1,01	
CaO	. . . . .	12,69	
MgO	. . . . .	5,57	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,15	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,75	
		<hr/>	
		99,95	

Perdita per calcinazione 4,27 per cento.

*Basalte della trincea Cipelletti.* Questo basalte presenta un principio di decomposizione in tutta la massa, dappoichè in diversi punti al posto dei piccoli cristallini di pirosseno si vedono delle macchie di color ruggine, dovute all'alterazione del minerale. In polvere è di color rossastro; fonde facilmente in vetro nero, opaco, magnetico, dà reazione alcalina.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	52,53	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,08	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	11,38	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	9,17	tracce di Mn
FeO	. . . . .	3,88	
CaO	. . . . .	12,58	
MgO	. . . . .	4,57	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,61	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,53	
		<hr/>	
		100,33	

Perdita per calcinazione 4,74 per cento.



**Basalte della trincea Cannitello.** La trincea di Cannitello è formata di due distinte varietà di basalte, l'una chiara e l'altra scura, e come quelle di Motta S. Anastasia, queste due varietà sono affatto indipendenti l'una dall'altra. La varietà chiara è molto compatta, però pare che si lasci attaccare facilmente dagli agenti atmosferici, ciò che non avviene per la varietà scura; essa trovasi sempre rivestita di uno strato più o meno spesso di basalte decomposto.

**Varietà chiara.** Questo basalte di struttura compatta lascia vedere in minuti cristallini tanto l'olivina che il labradorite.

La sua polvere è di color grigio chiaro, che passa al grigio oscuro per la calcinazione. Agisce sull'ago magnetico, anche dopo la fusione; dà leggiera reazione alcalina

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	52,49
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	11,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	9,51 tracce di Mn
FeO	. . . . .	2,91
CaO	. . . . .	9,83
MgO	. . . . .	7,49
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,26
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	4,08
		<hr/>
		100,53

Peso specifico 2,81 temp. 20°

Perdita per calcinazione 1,33 per cento.

**Varietà chiara decomposta.** Lo strato esterno decomposto, che riveste il basalte, ridotto in polvere ha un colore terra di Tripoli; fonde facilmente in vetro nero, magnetico; ha leggiera reazione alcalina.

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	53,37	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	0,94	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,08	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	10,88	tracce di Mn
FeO	. . . . .	2,06	
CaO	. . . . .	9,17	
MgO	. . . . .	6,12	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	0,71	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,81	
		<hr/>	
		99,94	

Perdita per calcinazione 4,49 per cento.

*Varietà scura.* In massa è di color grigio oscuro, compatta ed omogenea, lasciando vedere solamente qualche raro cristallino di olivina; spesso le geodi che si trovano nella massa sono tappezzate di arragonite. In polvere è grigio chiaro, fonde in vetro nero, opaco, magnetico; dà leggiera reazione alcalina.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	44,00	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	2,01	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,28	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	9,83	tracce di Mn
FeO	. . . . .	2,70	
CaO	. . . . .	14,07	
MgO	. . . . .	9,13	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,15	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	2,24	
		<hr/>	
		100,41	

Peso specifico 3,07 temp. 20°

Perdita per calcinazione 3,57 per cento.

## BASALTE DELLA TRINCEA ARGILE

**Basalte indecomposto.** Questo basalte in massa ha colore nero asfalto; di struttura compatta ed omogenea, non lasciando scorgere ad occhio nudo nessun componente mineralogico.

In polvere è di color piombino ceruleo; per l'azione del calore prende una tinta tortorella oscura; ha reazione leggermente alcalina.

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	47,51	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	2,39	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	12,03	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	7,95	tracce di Mn
FeO	. . . . .	6,81	
CaO	. . . . .	10,07	
MgO	. . . . .	8,15	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	2,26	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	2,60	

---

 99,77

Perdita per calcinazione 2,39 per cento.

**Basalte decomposto.** In massa è di colore asfalto verdastro; ridotto in polvere è di color piombino ceruleo; per la calcinazione prende una tinta tortorella scura. Fonde facilmente in vetro nero, opaco, magnetico; ha reazione leggermente alcalina.

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	48,52	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,81	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	12,90	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	16,19	tracce di Mn
FeO	. . . . .	0,82	
CaO	. . . . .	7,64	
MgO	. . . . .	8,13	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,09	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	2,19	

---

 99,29

Perdita per calcinazione 9,41 per cento.

## BASALTE DI LENTINI

Lungo la strada che da Lentini porta al piccolo fiume del Molinello, si trovano delle masse globulari di basalte, a struttura omogenea, di color simile all'asfalto. La polvere è di color grigio oscuro; attaccabile parzialmente dagli acidi; dà reazione leggermente alcalina.

*Composizione centesimale*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	45,61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	12,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	8,94 tracce di Mn
FeO	. . . . .	3,58
CaO	. . . . .	13,28
MgO	. . . . .	9,13
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,72
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,68
		<hr/>
		99,97

Perdita per calcinazione 2,28 per cento.

## BASALTE DI PALAGONIA

Questo basalte è in inoltrata fatiscenza, la massa è sparsa di cellule, e molte di esse contengono bellissime zeoliti; non ha alcuna azione sull'ago calamitato; fonde facilmente in vetro nero, opaco.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	50,50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	12,47 tracce di Mn
FeO	. . . . .	1,40
CaO	. . . . .	12,24
MgO	. . . . .	6,04
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,47
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	1,50
		<hr/>
		99,95

Peso specifico 2,45 temp. 20°.

Perdita per calcinazione 6,49 per cento.

*Tufa palagonitico di Palagonia.* Questo tufo tiene cementati dei pezzi, talvolta grossi, di ossidiana, insieme a molte zeoliti.

La composizione chimica di questa roccia è variabilissima, e noi diamo qui la media di quattro analisi.

La polvere è color terra d'ombra giallognola, che per calcinazione si fa più scura.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	40,57	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,59	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	11,99	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	5,67	tracce di Mn
FeO	. . . . .	3,35	
CaO	. . . . .	30,26	
MgO	. . . . .	3,25	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	2,87	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	0,75	
		<hr/>	
		100,35	

Per la calcinazione perde il 24,40 per cento, di cui 14,45 rappresentano anidride carbonica.

*Ossidiana.* I pezzi di ossidiana, che sono contenuti nel tufo palagonitico, hanno tutti una forma tondeggiante come se avessero subito prima d'essere stati cementati, una lunga azione di trasporto. Essi sono ricoperti di un leggiero velo giallognolo.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	51,83	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,36	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	11,81	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,45	
FeO	. . . . .	2,19	
CaO	. . . . .	9,00	
MgO	. . . . .	6,93	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	2,37	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	1,37	
		<hr/>	
		100,27	

Peso specifico 2,75 temp. 20°.

Perdita per calcinazione 1,34 per cento.

## BASALTE DI MILITELLO

Questo basalte in massa non ha alcuna azione sull'ago calamitato; fuso però, è attirato leggermente dalla calamita. È di struttura omogenea e compatta, e lascia solo vedere piccolissime laminette di labradorite. In polvere è color cenere, che passa ad una tinta più scura per la calcinazione.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	54,31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	10,79 tracce di Mn
FeO	. . . . .	1,20
CaO	. . . . .	10,58
MgO	. . . . .	7,21
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,28
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	2,20
		<hr/>
		100,13

Peso specifico 2,82 temp. 20°.

Perdita per calcinazione 1,05 per cento.

## BASALTI DI PACHINO

Il gruppo basaltico di Pachino è costituito di due varietà di roccia molto distinte. L'una presentasi con struttura compatta, e lascia vedere i suoi principali componenti mineralogici, fra cui vi predomina l'olivina in avanzata decomposizione.

Questa varietà fu raccolta nella contrada *Cozzo di S. Lucia*, presso gli avanzi di un antico cratere che fornì questo gruppo basaltico. L'altra varietà raccolta nella contrada Tiganello non lascia vedere nessun componente mineralogico, eccetto qualche raro cristallo di olivina.

*Varietà a componenti mineralogici visibili.* Questo basalte, in blocco agisce sull'ago calamitato. La sua polvere è in parte attirata dalla calamita; fonde facilmente al cannello in vetro nero, opaco, magnetico; dà reazione alcalina.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	53,13	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,21	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,28	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	8,89	tracce di Mn
FeO	. . . . .	2,61	
CaO	. . . . .	12,63	
MgO	. . . . .	3,16	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,34	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,81	
		<hr/>	
		100,06	

Perdita per calcinazione 3,19 per cento.

*Varietà compatta.* Questo basalte in blocco agisce sull'ago magnetico anche dopo fusione. La polvere fonde facilmente in vetro nero, opaco, magnetico; dà reazione alcalina.

*Composizione centesimale.*

SiO <sub>2</sub>	. . . . .	52,03	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	. . . . .	1,51	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	13,24	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	. . . . .	7,71	tracce di Mn
FeO	. . . . .	3,81	
CaO	. . . . .	11,38	
MgO	. . . . .	5,24	
K <sub>2</sub> O	. . . . .	1,12	
Na <sub>2</sub> O	. . . . .	3,61	
		<hr/>	
		99,65	

Perdita per calcinazione 3,05 per cento.

## CONCLUSIONE

1. I basalti della Sicilia sono tutti idrati. (1) L'acqua d'idratazione è variabile nei basalti indecomposti da 0,72 a 9,26 per cento; questa quantità aumenta certamente in quelli decomposti, difatti abbiamo, che oscilla da 3,82 a 19,08 per cento.

2. I basalti decomponendosi formano un terreno plastico argilloso, fertile. (2) La fertilità di questi terreni deve attribuirsi alla grande quantità di anidride fosforica ed agli alcali, che costantemente abbiamo rinvenuti nelle rocce. Dolomieu (3) descrivendo a Faujas de Saint-Fond i basalti dei dintorni di Lisbona, conchiude, che il detrito della roccia basaltica del Portogallo, forma i migliori terreni per l'agricoltura di quelle contrade. La fertilità dei terreni basaltici compresi nel distretto vulcanico di Val di Noto ce ne dà una incontestabile prova.

3. I basalti decomposti differiscono da quelli indecomposti, perchè costantemente nei primi si rinviene una maggiore quantità di silice, come rilevasi dalle analisi eseguite sui basalti decomposti della timpa Rosa, timpa Ignazio, della trincea Arcile, Cannitello e Basalti. Fa eccezione, il basalte decomposto di Aci-Castello il quale contiene una quantità di silice inferiore a quella trovata nel basalte indecomposto, questo fatto può spiegarsi con la scomparsa, quasi completa, delle zeoliti, di cui è tanto ricca la roccia indecomposta.

4. La quantità di anidride fosforica e di calce diminuisce nella roccia decomposta. Diminuiscono pure la magnesia e gli alcali, ed a preferenza la potassa.

I sesquiossidi di ferro e di alluminio aumentano nei basalti decomposti. L'ossido ferroso invece, in alcuni diminuisce sensibilmente, ed in altri scompare del tutto.

Catania. Giugno 1881.

(1) Zirkel—Lehrbuch der Petrographie—Bonn 1866. Deduce da sette analisi eseguite su diversi basalti, che la minima di acqua è 0, la massima 2,35.

Bischof—Chem. Geol. Vol. III, pag. 247, e seg. Riporta diverse analisi di basalti, dalle quali risulta, che l'acqua d'idratazione è pure variabilissima.

(2) P. de Gasparin — *Traité de la détermination des terres arables dans le Laboratoire* p. 140 e 147—Paris 1872—Dice che sono *celebri per la loro fertilità* i terreni basaltici.

(3) Faujas de Saint-Fond — *Recherches sur les volcanos éteints du Vicarais et du Velais*—Paris 1778, p. 441 e seg.



# Sintesi dell'acido naftil-acrilico;

del Dr. F. LUGLI.

È noto che applicando la reazione scoperta dal Perkin (1) consistente nel fare agire un'anidride organica mescolata con un sale sodico sopra composti aromatici a funzione aldeidica, alcuni chimici hanno effettuata la sintesi dell'acido cinnamico, e di molti altri analoghi ad esso, e a quelli della serie acrilica. Infatti il Perkin (2) ottenne l'acido cinnamico, fenilcrotonico, fenilangelico ecc. e molti acidi ossifenilici. Il Tiemann (3) in una serie di ricerche della più grande importanza, poté, servendosi di questa reazione, determinare la costituzione di molti acidi aromatici complessi e riprodurli sinteticamente, come sarebbero l'acido veratrico, ferulico, caffeico, vaniglico, ecc. Il prof. Ogialoro (4) alla sua volta, applicando la detta reazione riescì a introdurre un fenile  $C_6H_5$  nell'acido cinnamico, e ottenere l'acido fenilcinnamico, ecc.

Io credetti non affatto privo d'interesse l'accingermi alla sintesi d'un acido cinnamico, nel quale invece del fenil  $C_6H_5$  fosse sostituito il radicale della naftalina o *naftile*  $C_{10}H_7$ , col fare agire l'aldeide naftoica con anidride acetica e acetato di sodio. Difatti:



Le correlazioni dell'acido acetico, col cinnamico e col nuovo acido sono date dalle formole seguenti:

$CH_2=CH.CO.OH$  acido acrilico.

$C_6H_5.CH=CH.CO.OH$  acido fenilacrilico o cinnamico.

$C_{10}H_7.CH=CH.CO.OH$  acido naftilacrilico.

Preparai l'aldeide naftoica partendo dalla naftalina: 200 gr. di questa furono scaldati a bagno maria con gr. 160 di acido solforico concentrato, tra  $90^\circ$  a  $100^\circ$ , affine di ottenere il corrispondente acido.

(1) Journal of Chemical Society, 1877.

(2) Loco citato.

(3) Berichte ecc. 1877, 78.

(4) Gazz. Chim. 1877.

solfonico della naftalina (1) che trasformai in sale potassico, a seconda del metodo solito per la formazione dei solfonati. Il sale potassico lo trasformai in cianuro di naftile  $C_{10}H_7.Cy$ , seguendo il processo di Merz e Mullkäuser (2), modificato da Witt, cioè pesi uguali di solfonaftolato potassico e ferrocianuro potassico, perfettamente disseccati e intimamente mescolati vennero distillati a piccole porzioni. Dal cianuro di naftile formatosi che è un olio rossastro, che in parte si rapprende, ottenni l'acido naftoico (3) facendo bollire il cianuro in apparecchio a ricadere con potassa alcoolica fino che cessò lo sviluppo d'ammoniaca, sciogliendo in acqua, filtrando, precipitando con HCl l'acido naftoico formatosi, e ricristallizzando dall'acqua bollente. Preparai il naftolato di calce trattando l'acido naftoico con quantità calcolata di calce viva, diluendo con acqua, facendo bollire e cristallizzare a secco a  $110^\circ$ . Da esso ottenni l'aldeide naftoica (ottenuta la prima volta da Battezzshall (4)) col ben noto processo di Piria, vale a dire, distillai una miscela perfettamente secca di naftoato e formiato calcico, usando la cautela di adoperare per 1 parte di naftoato circa 10 parti di formiato e di distillare in piccole storte di vetro tutto al più da 15 a 20 gr. di miscela per ogni operazione.

Tralasciando di operare con simili precauzioni si formano soltanto tracce d'aldeide, ma invece distilla, per la massima parte, della naftalina. Il prodotto della distillazione che è un liquido denso e bruno, lo agitai con soluzione di bisolfito sodico, con che si formò un composto solido cristallizzato, che, lavato con etere, distillai in una corrente di vapor d'acqua dopo averlo soprasaturato in carbonato di soda. L'aldeide passa col vapor d'acqua sotto forma di un liquido oleoso, giallastro, più denso dell'acqua, che resi bastantemente puro sciogliendolo nell'etere, scacciando l'etere mediante distillazione e ridistillando il residuo nel vuoto alla temperatura di  $160^\circ$ . Da 200 gr. di naftalina ricavai circa 10 gr. di aldeide naftoica pura.

Ho poi preparato il nuovo acido «  $C_{10}H_7.CH=CH.CO.OH$  » scaldando a bagno d'olio (5) per circa 10 ore a  $160^\circ$ - $180^\circ$  in apparecchio a ricadere, l'aldeide naftoica con metà del suo peso di acetato

(1) A questa temperatura si forma in massima parte dell'acido  $\alpha$  solfonaftalico, perciò non credetti necessario il separare da esso la poca quantità di acido  $\beta$  che avesse potuto formarsi.

(2) Zeitschrift für Chemie, 1869.

(3) Merz. loco cit.

(4) Jausberichte etc. 1871, 1872.

(5) Vedi Ogialoro—Memoria citata.

di soda, e 10 volte il suo peso di anidride acetica. Si conosce che la reazione è finita a ciò che il liquido contenuto nel palloncino, dopo raffreddamento, si rapprende in una massa solida, omogenea, di color giallo. Trattai la massa con acqua, feci bollire per molto tempo, allo scopo di decomporre l'eccesso di anidride acetica impiegata. Alla superficie dell'acqua galleggia un olio che col raffreddamento si rapprende in una massa molle. Trattai il tutto con etere: separai, mediante imbuto a chiavetta, lo strato eterico dall'acquoso; e saporai a secchezza, colla distillazione, la soluzione eterica. Il residuo che è una polvere giallognola, fu trattato con soluzione molto diluita di potassa caustica a freddo. Si sciolse completamente, meno qualche fiocco nerastro che separai colla filtrazione. Il liquido filtrato lo neutralizzai con acido cloridrico, il quale decompone il sale potassico dell'acido naftilacrilico, e precipitò l'acido sotto forma di massa bianca molto voluminosa, che purificai ridisciogliendo in alcool, decolorando la soluzione alcoolica con carbone animale e precipitandola con molta acqua. Ripetei a più riprese questo trattamento.

Il nuovo acido, così purificato, spremuto tra carta e disseccato nel vuoto sopra l'acido solforico, si presenta in forma di massa bianchissima, d'aspetto madreperlaceo. Esso è pochissimo solubile nell'acqua fredda, molto più nella bollente; si scioglie nell'alcool e con estrema facilità nell'etere. Cristallizza dall'alcool bollente in una massa di cristallini aghiformi. Fonde a  $205^{\circ}$ - $207^{\circ}$  senza decomorsi: è poco volatile.

All'analisi elementare ottenni i seguenti risultati:

Gr. 0,2400 di sostanza diedero gr. 0,6914 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1140 di  $\text{H}_2\text{O}$  e quindi per cento:

Carbonio	78,57
Idrogeno	5,25

La formola  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$  richiede:

Carbonio	78,78
Idrogeno	5,05

Il sale d'argento, ottenuto precipitando il naftilacrilato d'ammonio con nitrato d'argento, filtrando, e lavando con acqua fredda, è bianco, alterabile alquanto alla luce. Dopo averlo disseccato nel vuoto, sopra acido solforico, lo analizzai ed ottenni i risultati seguenti:

Gr. 0,2055 di sale dopo essere stati calcinati lasciarono un residuo di gr. 0,0726 d'argento metallico.

Cioè per cento:

$$\text{Ag} = 35,34$$

Per la formola  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{AgO}_2$  si calcola.

$$\text{Ag} = 35,40$$

Volli preparare l'etere etilico dell'acido col fare pervenire una corrente di HCl ben disseccato sopra una soluzione alcoolica dell'acido. Finita la reazione scacciai l'eccesso di HCl e di alcool e rimase una materia oleosa, solidificantesi in parte, la quale essendo in piccolissima quantità non ho potuto nè purificare nè analizzare.

Mi riservo di continuare in seguito lo studio dei derivati e delle principali trasformazioni di quest'acido naftilacrilico, appena potrò avere maggiore quantità di prodotto.

Sento qui il dovere di vivamente ringraziare l'egregio Dr. Ciamician, assistente presso quest'Istituto, per il valido aiuto che egli mi prestò, e per i consigli e suggerimenti, di cui, durante il mio lavoro, volle essermi cortese.

Roma, Istituto Chimico, 1° luglio 1881.

#### **Azione dell'etilato sodico sopra alcuni composti bromurati della serie aromatica:**

**del Dr. LUIGI BALBIANO.**

#### **I.**

La reazione dell'etilato sodico sugli eteri aloidi della serie grassa dà origine agli ossidi dei radicali alcoolici, vale a dire, a prodotti di sostituzione dell'ossietile all'elemento alogeno. In alcuni casi questa sostituzione ha luogo completa e normalmente, anche se nella molecola sovrabbonda l'elemento alogeno: esempio, la formazione dell'etere di Kay dal cloroformio, e dell'orto carbonato d'etile dalla cloropierina. In quest'ultimo caso la sostituzione si opera anche sul gruppo  $\text{NO}_2$ .

In altri composti questa sostituzione ha luogo solo parzialmente, così dall' etilene perclorato  $C_2Cl_4$ , Geuter ed F. Brockoff (1) ottennero, adoperando quattro molecole di alcoolato, in gran quantità il composto  $C_2Cl_3OC_2H_5$  e quali prodotti secondari  $CCl_3==C(OC_2H_5)_2$  ed il sale sodico dell'acido, da loro chiamato etere gliossilico  $CH(OC_2H_5)_2-COONa$ .

Se il composto contenente l'aloide è un'acido, un sale od un etere salino, la reazione ha ancora lo stesso andamento. Difatti partendo dall'acido monocloroacetico Heintz (2) ottenne una serie di acidi in cui al posto del cloro introdusse l'ossimetile, ossietile ecc. ed A. Schreiber (3) dall'acido dicloroacetico ottenne l'acido gliossilico.

La reazione è ancora normale quando si effettua la sostituzione in composti a catena di carbonio aperta, ma contenenti nello stesso tempo idrogeno sostituito da radicali aromatici; come sarebbe la sintesi dell'acido etilatrolattico operata alcuni mesi fa da Rügheimèr (4) partendo dall'etere etilico dell'acido bromoidratropico di Fittig e Winster (5).

Per i derivati alogeni della serie aromatica la sostituzione dell'ossietile per mezzo dell'alcoolato sodico non venne ancora tentata forse perchè la stabilità di questi composti dissuadeva dal tentare tale reazione. È bensì vero che questa passività dei composti aromatici viene grandemente modificata dall'introduzione del gruppo  $NO_2$  nella molecola del composto aloide, e si sa con quale facilità la trinitroclorobenzina dà acido picrico e come dalla nitroclorobenzina Engelhardt e Latschinoff (5) ottennero per trattamento con soluzione acquosa sovrasatura d'idrato sodico in tubo chiuso a  $130^\circ$ , del nitrofenolo. Più tardi Walker e Zincke (7) arrivarono colla soluzione d'idrato potassico allo stesso risultato.

Da questi fatti si potrebbe dedurre che l'azione dell'etilato sopra un nitroaloide derivato condurrebbe forse ad un prodotto di sostituzione dell'ossietile all'aloide, e difatti, Townseud Austen (8), passò dalle dinitro- e trinitroclorobenzine ai dinitro e trinitrofenetoli; non poté però fare il passaggio della mononitroclorobenzina al ni-

(1) Bull. Société chim. Paris t. 21.

(2) Pog. Ann. t. 109.

(3) Zeitsch. für chem. 1870.

(4) Berliner bericht. t. 14, p. 446.

(5) Gazzetta chimica 1880, p. 481.

(6) Zeitsch. für chem. 1870, p. 225.

(7) Berlin berich. 1872.

(8) Bulletin Société chim. Paris t. 25, p. 27.

troclorofenetolo. In questo caso la reazione ha luogo come per la nitrobenzina.

Già nel 1858 Bechamp e Saint-Pierre (1) s'occuparono di questa reazione, ed ottennero gli stessi prodotti che si ottengono per azione della potassa alcoolica, su detto composto, vale a dire l'azobenzide, l'azossibenzide, l'anilina, l'acido ossalico, l'anidride carbonica e dei composti bruni. Austen ottenne il dicloroazossibenzolo. Un comportamento differente si osserva digià nei composti aromatici, non operandosi la sostituzione dell'ossietile al gruppo  $\text{NO}_2$ , come ha luogo in certi composti della serie grassa.

Lasciando da parte i prodotti monosostituiti, presi a studiare la reazione sui prodotti bisostituiti, e come materiale più alla mano scelsi la bibromobenzina ordinaria 1,4.

Se la reazione si compisse come pel cloroformio dovrei ottenere l'etere etilico dell'idrochinone; se la sostituzione fosse parziale un bromofenetolo, di cui potrei stabilire la costituzione partendo da un composto ben definito.

### *Bibromobenzina ed etilato sodico.*

La bibromobenzina adoperata era cristallizzata diverse volte dall'alcole, fondeva alla temperatura di  $89^\circ$  e conteneva il 67,05 % di bromo, richiedendone la teoria 67,22.

L'alcole adoperato era ottenuto anidro col procedimento indicato da L. Smith (1) e segnava 100 all'alcolometro. Si scioglie 1 peso molecolare (46) di sodio metallico a superficie brillante e tenuto prima in digestione nell'etere secco, in 10 volte questo peso di alcole assoluto, e alla soluzione calda si aggiunge una soluzione satura a caldo di 1 molecola (236) di bibromobenzina fatta pure in alcole assoluto. Riscaldando all'ebollizione anche per più giorni non si manifesta reazione alcalina, invece riscaldando in tubo chiuso per 20 ore alla temperatura di  $185^\circ$ - $190^\circ$  avviene una reazione.

Nella reazione si svolgono prodotti gassosi, perchè alcuni tubi scoppiarono violentemente dopo un riscaldamento di 9 a 10 ore, benchè ponessi la massima cura nel chiuderli, e all'apertura si notava una forte pressione interna.

Il contenuto dei tubi si filtra alla tromba aspirante sovra cono

(1) Compt. Rend. t. 47, p. 924.

(2) Bulletin Soc. chim. Paris t. 23, p. 102.

di platino per separare la parte cristallina dalla soluzione alcoolica e quest'ultima si tratta con acqua.

L'aggiunta di poca acqua fa precipitare una sostanza solida foccosa che si riunisce alla sostanza cristallina; un eccesso d'acqua fa in seguito precipitare delle goccioline oleose, leggermente colorate in giallo, pesanti, che presto si raccolgono in fondo del recipiente.

La parte solida è lavata ripetutamente con acqua quindi asciugata fra carta e cristallizzata frazionatamente dall'alcole. D'ogni frazione si determina il punto di fusione che si trova costante a  $89^{\circ}$ , e per controprova si determina il bromo contenuto nelle due frazioni estreme; la prima frazione diede 66,98 %, l'ultima (6<sup>a</sup> frazione) 66,75, mentre la bibromobenzina contiene 67,22.

Il prodotto liquido vien lavato ripetutamente con acqua e quindi disseccato con cloruro di calcio. Le acque di lavaggio riunite a quelle della bibromobenzina inalterata, hanno reazione alcalina e vengono messe da parte per ulteriore studio. Fatto però un piccolo saggio si riconosce che tengono in soluzione grande quantità di bromuro sodico.

La quantità di prodotto liquido ottenuto rappresenta all'incirca la terza parte in peso della bibromobenzina adoperata e così dispongo all'incirca di 20 gr. di detta sostanza. La sottopongo alla distillazione: a  $80^{\circ}$  distillano due gocce di liquido che si riconosce per benzina, all'odore e mediante la trasformazione in nitrobenzina.

Il termometro sale rapidamente, e a  $152^{\circ}$  distilla un liquido incolore, molto rifrangente; la temperatura va man mano elevandosi senza che il termometro rimanga stazionario in qualche punto. Passano così da  $156^{\circ}$  a  $200^{\circ}$  i  $\frac{4}{5}$  circa del liquido; a  $216^{\circ}$  si condensa nella canna del refrigerante una massa cristallina e non gocciola più liquido nel recipiente condensatore; sorpassata questa temperatura a  $228^{\circ}$  comincia nuovamente a sgocciolare qualche po' di liquido ed il termometro s'innalza fino a  $233^{\circ}$ .

Nel palloncino rimane infine una piccolissima quantità di materia nera catramosa.

Anzitutto esamino i cristalli condensatisi che ricristallizzati dall'alcole presentano il punto di fusione  $89^{\circ}$  e le proprietà della bibromobenzina.

Il distillato bollente fra  $156^{\circ}$  e  $233^{\circ}$ , miscuglio di differenti composti, viene trasformato in nitroderivati. Lasciandolo sgocciolare in una mescolanza di volumi eguali di acido solforico concentrato e acido nitrico fumante e raffreddando con acqua. Finita la reazione, dopo un dieci minuti si diluisce la massa con acqua fredda; si preci-

pita un olio molto denso che poco alla volta diviene più pastoso e dopo un certo tempo si rapprende in una massa solida cristallina imbevuta di una sostanza liquida colorata leggermente in giallo. Si lava dapprima per decantazione, con acqua fredda, indi si raccolgono i cristalli sopra un cono di platino e si asciugano alla tromba aspirante. La sostanza liquida così separata ammonta all'incirca ad 1cc. si lava ancora con acqua e separata della medesima si lascia per lungo tempo in un'essiccatore ad acido solforico, agitandola di tanto in tanto, esponendola per delle notti intere a temperature di  $-10^{\circ}$ . Dopo una notte rigidissima trovai al mattino un piccolo deposito di fini aghi che separati meccanicamente e asciugati fra carta fondevano alla temperatura di  $85^{\circ}$ - $87^{\circ}$ .

Disseccata così sull'acido solforico, e nel vuoto, la sostanza viene sottoposta all'analisi.

La quantità piccola non mi permette di fare molte prove. Dapprima constato l'assenza di bromo col solito metodo della calce; determino in seguito la quantità di azoto in essa contenuto.

Gr. 0,237 sostanza danno cc. 18,1 azoto alla temperatura di  $16^{\circ}$  e alla pressione ridotta a  $0^{\circ}$  di mm. 753,2.

Da questi dati si calcola in 100 parti :

Az     8,81 .

Un nitrofenetolo rappresentato dalla formola  $C_6H_4NO_2OC_2H_5$  richiederebbe in 100 parti :

Az     8,38

Per le proprietà fisiche questo composto concorderebbe con quello ottenuto da Cahours direttamente per azione dell'acido nitrico sul fenetolo, e coll'altro ottenuto da Fritsche partendo dal nitrofenato argentario e ioduro d'etile.

La differenza in più trovata per l'azoto potrebbe essere originata dalla presenza di un dinitrofenetolo formatosi contemporaneamente e sciolto nel prodotto mononitrico.

Cahours otteneva difatti nella sua preparazione anche un dinitroderivato, ed i piccoli aghi separati col raffreddamento presentavano il punto di fusione ( $85^{\circ}$ - $87^{\circ}$ ) di un dinitrofenetolo.

La parte cristallina ben lavata ed asciugata fra carta, viene cristallizzata frazionatamente dall'alcole raccogliendo la parte meno solubile, e s'arriva così a raccogliere nelle prime porzioni un pro-



dotto cristallizzato in begli agi splendenti e leggermente colorati in giallo, che fondono alla temperatura di 125°-126° (corretta).

Una determinazione di bromo fatta sulla sostanza dissecata nel vuoto sull'acido solforico diede il seguente risultato:

gr. 0,4954 di sostanza bruciata con CaO richiesero per la precipitazione completa del  $\text{CaBr}_2$  cc. 24,3 di soluzione normale di argento.

Ossia in 100 parti :

Trovato		Teoria per $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$
Br	39,24	39,60

È questa per conseguenza bromonitrobenzina 1,4 la quale fonde alla temperatura di 125°,5.

Le ultime acque madri del frazionamento, mi fornirono degli aghi gialli che non presentano un punto di fusione costante, ma cominciano a fondere alla temperatura di 43° e per la massima parte fondono fra 43°-44° (1) e a 82° sono completamente fusi. Di questo prodotto impuro si determina il bromo e si ottiene 37,53 % di Br.

Parrebbe da questo risultato che si trovasse mescolato un composto meno bromurato, e fra i composti possibili un bromonitrofenetolo che richiederebbe il 32,52 % di bromo. Questa è una semplice supposizione che trova la sua base nel fatto che le ultime gocce del distillato passarono a 233° temperatura d'ebollizione del bromofenetolo di Lippmann. Anche dalle porzioni intermedie della cristallizzazione non posso separare nulla di definito, ma sempre mescolanze di diversi prodotti nitrobromurati.

Da quanto ho esposto i prodotti bene caratterizzati che si ottengono per azione dell'etilato sodico sulla bibromobenzina (1,4) nelle condizioni anzidette sono :

1° Benzina caratterizzata dal punto di ebollizione, odore e trasformazione in nitrobenzina.

2° Bromobenzina, caratterizzata dalla formazione dei due nitroderivati, 1,4 p. f. 125,5 e 1,2 p. f. 43°,1; l'ultimo però non ottenuto perfettamente puro.

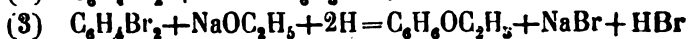
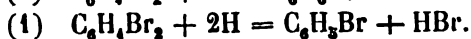
3° Fenetolo, caratterizzato dalla formazione del nitrofenetolo di Cahours e Tritsche.

La formazione di quest'ultimo composto indica che la sostituzione

(1) Il punto di fusione della bromonitrobenzina 1,2 è 43°,1.

dell'ossietile al bromo ha anche luogo per i derivati aloidi della benzina, ma questa reazione è deviata da azioni riducenti.

Si sa da ricerche di V. Merz e W. Weith (1) che l'etilato sodico per azione del calore, se prima si scinde in etilene ed idrato sodico, dopo, l'idrato sodico reagisce su nuova quantità d'etilato e forma dell'acetato con svolgimento d'idrogeno. Pare che in questo caso abbia avuto luogo una simile reazione, e appunto quest'idrogeno dà luogo alle seguenti reazioni che spiegano la formazione dei diversi composti ottenuti.



Molto più probabile che la formazione del fenetolo abbia luogo per riduzione del bromofenetolo.

Se veramente le reazioni succedono così si dovrebbe constatare la presenza di acetato sodico, e difatti venne cercato questo composto nel modo seguente.

Le acque di lavaggio della bibromobenzina e del prodotto liquido vennero concentrate a piccolo volume e decomposte con acido solforico diluito, e la soluzione rimasta perfettamente limpida coll'aggiunta dell'acido, agitata ripetutamente con etere. Distillato l'etere rimase un liquido a reazione acidissima, di odore piccante di acido acetico. Si solidificò con latte di calce e si liberò dall'eccesso di idrato con corrente di anidride carbonica a caldo. Il filtrato evaporato convenientemente si rapprese in una massa cristallina formata da aghi lucenti, solubili nell'alcool acquoso. Questi cristalli riscaldati con alcole ed acido solforico davano la nota reazione dell'etere acetico, ed infine disseccati a 100° diedero per la determinazione del calcio il seguente risultato:

gr. 0,2397 di sostanza secca diedero gr. 0,1978 di  $CaSO_4$ .

Da questi dati si calcola in 100 parti:

	Trovato	Calcolo per $(C_2H_3O_2)_2Ca$
C	24,23	25,3

Da questa analisi si vede che l'acetato non era perfettamente puro, ma accompagnato da altro sale, forse da omologhi superiori, come risulterebbe da studi recenti di Geuther.

(1) Berliner berich. 1873.

## II.

*Bromoanisato d'etile ed etilato sodico.*

Intrapresi lo studio dell'azione dell'etilato sodico sull'etere bromoanisico primieramente perchè la reazione di questo composto sugli eteri salini è sempre oggetto di discussione.

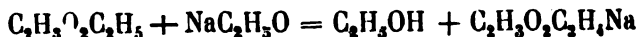
Dapprima Beilstein (1) ottenne per azione dell'alcoolato sodico sull'acetato e sul benzoato d'etile, direttamente dell'acetato e benzoato sodico, senza che si formasse ossido d'etile. Egli suppose formarsi prima un composto molecolare di addizione d'una molecola di etere ad una d'etilato, il quale coll'acqua darebbe il sale sodico e dell'alcole. Questo composto, per il caso dell'etere acetico, richiederebbe il 14,74 % di sodio, mentre l'autore analizzò un composto bruno che conteneva 24,5 % di sodio, il quale molto probabilmente non era altro che acetato impuro.

Geuther (2) ripeté le esperienze di Beilstein e trovò che il precipitato bianco gelatinoso che si forma mischiando soluzioni alcoliche di etilato ed etere acetico, è dell'acetato sodico, e che mai si ottiene un composto molecolare.

Se poi la reazione ha luogo in tubo chiuso a 130°, si ottiene dell'acetato e dell'etilidiacetato sodico.

Coll'etere benzoico la reazione ha solo luogo a 160° e si forma essenzialmente benzoato sodico ed ossido d'etile e come prodotti secondari un liquido rappresentato dalla formola  $C_7H_{10}O$  ed una massa solida  $C_{11}H_{16}O$ . Però avendo fatto riprendere questa reazione da Schiele (3) questi trovò che si formano, come prodotti secondari, oltre ad acido formico, un liquido bollente a 217° e rappresentato dalla formola  $C_{26}H_{36}O_3$  o  $C_{26}H_{34}O_3$  ed una massa vischiosa  $C_{27}H_{36}O$ .

Wanklyn (4) invece ammette, senza però avere dei dati analitici sufficienti, che la reazione fra l'etilato e l'etere acetico avvenga secondo la seguente equazione :



e simili reazioni avvengano pure fra gli eteri etilici degli acidi omo-

(1) Compt. Rend 1859, t. 48.

(2) Zeitsch. für chemie 1868, p. 652.

(3) Jahresberich. 1871.

(4) Jahresb. Liebig und Kopp. 1868, p. 518.

loghi all'acetico. Basandosi su questa reazione dà all'alcoolato la formula :



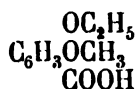
Laubenheimer provò che l'etilato sodico anche disseccato a 200° ha sempre la costituzione rappresentata dalla formula :



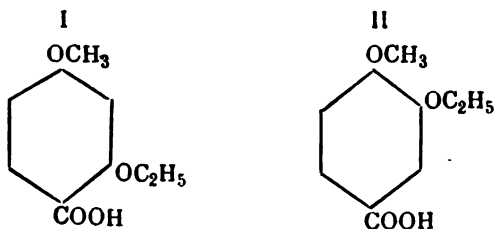
perchè dà sempre, col joduro d'etile, dell'etere e non un' alcole butilico. Queste esperienze di Laubenheimer rendono molto improbabile il modo di vedere di Wanklyn perchè per spiegare la formazione del composto  $C_2H_5O_2C_2H_5Na$  bisogna ammettere una trasposizione del sodio nella molecola dell'etilato.

Se l'azione dell'etilato sull'etere bromoanisico si compie sulla catena  $COOC_2H_5$ , allora si avrebbero delle reazioni analoghe a quelle dei citati sperimentatori, e se si formasse un prodotto di addizione oppure un derivato etilen sodico, forse la presenza del bromo influirebbe sulla loro stabilità.

Se invece l'azione si porta sull'atomo di bromo e s'avesse la sostituzione dell'ossietile al bromo, si arriverebbe ad un acido :



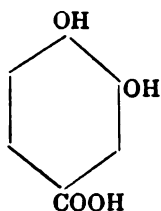
Ora di quest'acidi non ne possono esistere che due modificazioni isomeriche, partendo dall'acido anisico, rappresentati dai seguenti schema :



essendo due soli gli acidi bromoanisici possibili.

Per fusione coll'idrato potassico Barth ottenne dall'acido bromo-

anisico ordinario l'acido protocatechico, il quale ha seguente costituzione :



Quindi l'acido metiletilprotocatechico che si dovrebbe ottenere sarebbe molto probabilmente quello rappresentato dalla formola II identico a quello di Graebe e Wassermann dall'etileugenolo e di Tie-mann dall'etilvanillina. Con questa reazione si verrebbe a determinare esattamente la posizione del bromo nella molecola dell'acido bromoanisico, mentre le esperienze di Barth lasciano sempre un qualche dubbio, essendo dimostrato che nelle reazioni cogli alcali fusi avvengono nella maggior parte dei casi delle trasposizioni di di atomi nella molecola.

L'esperienza però non corrispose all'idea teorica.

Se la reazione ha luogo a temperatura poco elevata e a pressione ordinaria e le quantità messe a reagire corrispondono molecola a molecola, l'azione si porta esclusivamente sul gruppo  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ; se invece la reazione ha luogo ad alta temperatura e a pressione aumentata; e per due molecole di etilato se ne adopera una di etere, l'azione si porta anche sul bromo e la reazione è molto complicata.

L'acido anisico venne preparato col procedimento di Ladenburg e Fitz, ossidando l'essenza d'anice con bicromato potassico ed acido solforico. L'unica precauzione da prendere per avere un buon rendimento è di lasciare compiere la reazione violenta. In preparazioni in cui la reazione era condotta molto lenta si ottenne poco acido anisico, mentre in altre dove la reazione avveniva violenta si ottenne un rendimento del 75. %.

Cristallizzato dall'alcole, l'acido adoperato fondeva alla temperatura di  $184^\circ$  (corretta).

Preparai l'acido bromoanisico coi due procedimenti di Cahours e di Salkowsky perchè il primo dà il punto di fusione del suo composto a  $204$ , mentre il secondo lo dà a  $213-214$  e questa differenza potrebbe dipendere da un caso d'isomeria fra i due prodotti ottenuti.

Riconobbi tosto che anche l'acido di Cahours fonde a  $213-214$  ed adottai esclusivamente il metodo di Salkowsky perchè più comodo.

L'acido bromoanisico depurato per cristallizzazione dall'alcole si

presenta in begli agli splendenti che fondono alla temperatura corretta di  $218^{\circ}$ - $218^{\circ},5$ .

L'etere etilico si ottiene facilmente saturando una soluzione alcolica calda di ac. bromoanisico con acido cloridrico.

Cristallizzato frazionatamente dall'alcole, presenta in ogni frazione lo stesso punto di fusione  $75,5^{\circ}$ - $74^{\circ}$  (corretto) il che m'indica essere l'acido bromurato un'unica specie chimica.

Dell'etere adoperato venne prima fatta una determinazione di bromo che diede  $31,12$  p.  $\%$  di bromo mentre la teoria richiede  $30,88$   $\%$ .

L'unica modificazione che si fece nella preparazione dell'alcoolato, fu di non fare digerire il sodio nell'etere secco, perchè si cerca appunto se nella reazione si produce questo composto.

Ad un peso atomico (23) di sodio sciolto in 10 volte il peso d'alcole si aggiunge tutto in una volta un peso molecolare di bromo anisato etilico (259) sciolto a caldo nella quantità sufficiente d'alcole assoluto.

La mescolanza si fa in un pallone asciutto a cui è unito un refrigerante ascendente in comunicazione con apparato disseccatore munito di un tubo a svolgimento, che pesca nell'acqua, in modo da potere raccogliere le sostanze gassose che si svolgessero.

Dopo cinque minuti tutto il contenuto del pallone si rapprende in una massa bianca simile all'allumina e bisogna agitare continuamente affinchè non si agglomeri, il che renderebbe impossibile la sua estrazione dal pallone.

Nello stesso tempo non si osserva sviluppo alcuno di sostanza gassosa.

Il precipitato filtrato rapidamente attraverso a tela, si lava un paio di volte con alcool assoluto freddo e spremuto al torchio si dissecca sull'acido solforico nel vuoto.

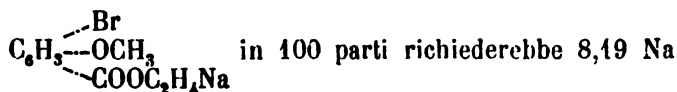
Da saggi preliminari si riconobbe essere un composto sodico e si dosò quest'elemento.

gr. 0,3188 sostanza secca diedero gr. 0,0773 di cloruro sodico. In 100 parti.

	Trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \nearrow \text{Br} \\ \text{---} \text{OCH}_3 \\ \searrow \text{COONa} \end{array}$
Na	9,50	9,09

Un composto molecolare di etilato sodico ed etere bromoanisico

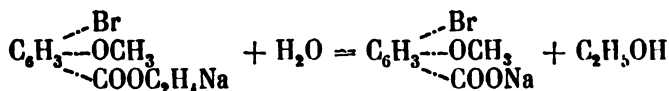
avrebbe richiesto 7,03 % di sodio, ed il composto bromoanisato etilensodico rappresentato dalla formola



La differenza in più causata forse da tracce di carbonato sodico dall'azione dell'aria, potrebbe far nascere il dubbio che si trattasse veramente di questo composto.

Per conseguenza trattai questo prodotto secco con acqua nella quale si sciolse completamente e la soluzione limpida distillai a metà volume.

Se fosse stato il composto in quistione coll'acqua molto probabilmente avrebbe dato la reazione seguente:



Nel distillato non potei trovare alcuna traccia di alcole.

L'acqua residua aveva debole reazione alcalina e la soluzione evaporata convenientemente lasciò depositare dei fini aghi di bromoanisato sodico che analizzai.

Gr. 0,3345 di sale seccato a 130°-140° diedero gr. 0,0788 di NaCl

	Trovato	Teoria
Na	9,26	9,09

Si può concludere con certezza che il precipitato bianco disseccato nel vuoto sull'acido solforico è del bromoanisato sodico.

L'alcool separato per filtrazione e l'alcool di lavatura riuniti insieme vennero distillati frazionatamente con un'apparecchio a bolle Henniger Le-Bel, ma non si potè constatare la presenza dell'ossido d'etile. Inoltre quest'alcole non conteneva in soluzione nè dell'etere bromoanisico, nè dell'etilato sodico perchè diluito con acqua dava luogo solo ad un leggerissimo inalbamento ed il liquido aveva una debole reazione alcalina (1).

(1) In altre esperienze riscontrai in queste soluzioni piccole quantità di etere bromoanisico e nello stesso tempo dell'etilato indecomposto.

La quistione più importante da decidere a mio parere, è di indagare se il bromoanisato sodico è proprio il primo prodotto che si forma o non è già un prodotto secondario di trasformazione nel disseccamento della sostanza primitiva.

Perciò feci il seguente esperimento.

Ad una soluzione di gr. 3,85 di sodio in 40 gr. di alcole assoluto venne aggiunta una soluzione leggermente tiepida di gr. 43,3 d'etere bromoanisico in 100 gr. d'alcole. Si ottenne il solito precipitato che si lavò due o tre volte per decantazione con alcole assoluto freddo.

In seguito si aggiunsero gr. 26,1 di ioduro d'etile perfettamente disseccato e bollente a  $71^{\circ}$ - $72^{\circ}$ , diluiti all'incirca con 200 a 250 cc. di alcole assoluto e si riscalda a ricadere per circa 24 ore.

Si distillò col rettificatore Henniger Le-Bel e si raccolse il liquido distillato fino a che la temperatura fosse divenuta stazionaria e che il termometro segnasse  $78^{\circ}$ .

La porzione di liquido bollente sotto  $78^{\circ}$  venne rettificata e si ottenne:

1° Una piccola porzione bollente a  $36^{\circ}$ - $38^{\circ}$  che venne riconosciuta facilmente per ossido d'etile. Questa porzione consisteva in poche gocce, all'incirca un mezzo centimetro cubo, e proveniva certamente da un po' d'etilato rimasto indecomposto ed aderente alla massa precipitata.

Difatti nell'alcole di lavatura riscontrai anche un po' di etere bromoanisico all'incirca gr. 1,5.

2° Altra porzione bollente a  $70^{\circ}$ - $72^{\circ}$ , che mi diede dopo trattamento con acqua all'incirca 7 gr. di ioduro etilico indecomposto.

Il residuo alcoolico dopo evaporazione della maggior parte dell'alcole venne precipitato con acqua ed il precipitato filtrato e lavato venne fatto cristallizzare frazionatamente dall'alcole. Presentò tutti i caratteri dell'etere bromoanisico e tutte le frazioni fondevano a  $73^{\circ}$ .

Una determinazione di bromo diede il seguente risultato:

gr. 0. 254 sostanza risultante dalla mescolanza della prima ed ultima frazione bruciati con CaO richiesero cc. 9,7 di soluzione normale d'argento.

	Trovato	Teoria per bromoanisato d'etile
Br %	30,55	30,88

Dal filtrato acquoso dell'etere bromoanisico l'acido cloridrico precipita un'acido che ricristallizzato dall'alcole presenta il punto di fusione  $213^{\circ}$  (non corretto) ed i caratteri dell'acido bromoanisico.



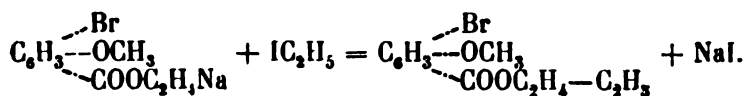
L'alcool di lavatura del precipitato bianco primitivo, venne distillato con rettificatore H. Le. Bel, e la prima goccia di liquido distillò alla temperatura di 78°.

Evaporato la maggior parte dell'alcole, l'acqua precipita nel residuo una piccola quantità di etere bromoanisico (gr. 1,5) e nella soluzione acquosa l'acido cloridrico un po' d'acido bromoanisico, perchè il bromoanisato sodico è un po' solubile anche nell'alcole assoluto.

La conclusione che si può tirare da questi saggi è, che il bromoanisato sodico è veramente il primo prodotto che si forma quando si mescolano insieme soluzioni alcooliche tiepide di etilato e di etere bromoanisico.

Se invece si fosse formato un composto molecolare, per azione del ioduro d'etile si sarebbe dovuto ottenere grandi quantità di ossido etilico.

Se un composto paragonabile a quelli di Wanklyn la reazione avrebbe dato un bromoanisato di butile secondo quest'equazione :



Ora ognuno vede quanto sarebbe stato interessante avere questo composto perchè s'avrebbe avuto un nuovo metodo di preparazione di alcoli primari se il  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$  fosse etilene sodico, o di alcoli secondari se etilidene sodico, ed inoltre si sarebbero potuto fare tutte le reazioni che Frankland, Geuther, Wislicenus ed altri fecero sugli eteri sodici degli acidi, ed ottenere forse gli alcoli acetonicici per azione dei composti aloidi dei radicali acidi.

Nelle condizioni su esposte la reazione ha avuto luogo soltanto sul gruppo  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  poichè non riscontrai mai la formazione di Bromuro sodico e si vede che il Bromo contenuto nella molecola non influisce per niente sull'andamento della medesima.

Provai la reazione in altre condizioni facendo reagire l'etilato sodico disseccato e l'etere bromurato liquido a temperatura elevata.

In un vaso conico d' Erlenmeyer vennero sciolti 3 gr. di sodio nell'alcole assoluto e la soluzione distillata a bagno d'olio in una corrente d'idrogeno alla temperatura di 200° fino a completo scacciamento dell'alcole, e dopo si aggiunsero gr. 33 (teorica 34) di etere bromurato solido disseccato per lungo soggiorno nel vuoto sull'acido solforico. Si unì al recipiente un refrigerante ascendente in comunicazione con apparato dissecatore munito di tubo a sviluppo e si scaldò

a bagno d' olio per 20 ore a temperature oscillanti fra 160°-180°. Durante la reazione non si osservò alcun sviluppo gassoso. Il prodotto raffreddato era leggermente imbrunito. Si trattò con acqua a freddo che sciolse la maggior parte, lasciando indisciolta una sostanza resinosa bruna che venne separata dal liquido per filtrazione attraverso filtro bagnato.

In questa soluzione acquosa venne tosto riconosciuta la presenza di bromuro sodico, e determinatone la quantità riducendola ad un determinato volume e sopra una parte aliquota determinando la quantità di bromo contenuta colla soluzione normale di argento. Dalla media di due saggi si riconobbe che 34 gr. di etere bromurato avevano dato gr. 0,38 di bromuro sodico ossia che solo il 2,8 p. % dell'etere avevano subito una tale trasformazione.

Decomposta la soluzione con acido cloridrico si ottenne l'acido libero che venne estratto con etere. Il residuo eterico venne lavato con acqua calda e la soluzione acquosa concentrata lasciò depositare una piccola quantità di un'acido cristallizzato in aghi microscopici.

La parte residua più abbondante del trattamento acquoso venne asciugata e disseccata a 120°.

La determinazione del punto di fusione 213° (non corretto) e un dosamento di bromo lo constatarono acido bromoanisico inalterato.

Gr. 0,1676 di sostanza richiesero dopo la combustione con CaO cc. 7,2 di soluzione normale di argento.

	Trovato	Teoria per $C_8H_9BrO_3$
Br %	34,36	34,63

Siccome la parte risultante dal trattamento acquoso dall' acido era piccola (un grammo circa) ed inoltre contenente anche un po' di acido bromoanisico non la studiai ulteriormente, ma tentai di decomporre l'etere bromoanisico, sotto pressione e variando la quantità d' etilato, nella speranza di una più completa reazione ed ottenere nuova quantità di quest'acido.

Prima però esaminai la sostanza resinosa insolubile nell'acqua e la sottomisi alla distillazione in una forte corrente di vapore acqueo.

#### *Nuovo acido bromoanisico.*

Ottenni da questa col vapore acqueo una sostanza cristallina bianca, splendente, che asciugata fra carta cominciava a fondere a 53° ed era completamente fusa a 59°. Di questa sostanza ne ot-

tenni all'incirca 3 grammi. Rimase come residuo della distillazione una materia catramosa bruna.

Il distillato solido cristallizzai dall'alcoole, dividendolo in due frazioni più una piccola quantità d'alcool madre.

Tutte e due le frazioni avevano lo stesso aspetto, cristallizzate in belle lamine splendenti della lunghezza di 5 a 6 mm. che presentavano facile sfaldatura. Asciugate fra carta e disseccate nel vuoto sull'acido solforico fondevano alla stessa temperatura corretta di  $60^{\circ}$ - $60^{\circ},5$ .

L'analisi qualitativa dimostrò essere una sostanza bromurata, per conseguenza dosai quest'elemento.

Gr. 0,1578 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico richiesero dopo la combustione con CaO cc. 6,05 di soluzione normale di argento.

Da questi dati si calcola in 100 parti:

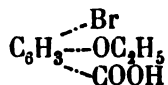
	Trovato	Teoria per $C_{40}H_{41}BrO_3$
Br.	80,76	80,88

Questa sostanza contiene la stessa quantità di bromo, dell'etere bromoanisico; la differenza del punto di fusione (etere bromoanisico fonde a  $73^{\circ},5$ - $74^{\circ}$ ) può quindi provenire da un caso d'isomeria dovuto ad una trasposizione d'atomi nella molecola.

Per indagare meglio quest' isomeria studiai l'acido libero che ottenni decomponendo la soluzione alcoolica dell'etere con una soluzione d'etilato sodico; anche in questo caso mischiando le due soluzioni ottenni precipitato il sale sodico che si sciolse completamente nell'acqua.

La soluzione acquosa venne fatta bollire per scacciare l'alcoole, indi decomposta a freddo coll'acido cloridrico e l'acido estratto coll'etere. Il residuo della distillazione dell'etere venne sciolto nell'alcool a caldo e col raffreddamento si ottenne l'acido libero bene cristallizzato.

Un dosamento di bromo sopra quest'acido, mi avvertirà subito se la trasposizione operatasi sarà avvenuta fra i gruppi metile ed etile. In questo caso dovrei ottenere l'acido:



il quale contiene 32,65 % di bromo.

La determinazione diede il seguente risultato:

Gr. 0,1988 di sostanza dissecata a 100° richiesero cc. 8.6 di soluzione normale di argento.

Ossia in 100 parti :

	Trovato	Teoria per $C_6H_5 \begin{matrix} \text{Br} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$
Bromo	34,60	34,63

La trasposizione accennata non ha avuto luogo.

Quest'acido cristallizza dall'alcole in piccoli aghi lucenti insolubili nell'acqua a freddo e pochissimo solubili a caldo, solubili nell'alcool e nell'etere specialmente caldi, fusibili alla temperatura corretta di 211°,5-212°.

**Sale zincico** — Venne preparato decomponendo una soluzione limpida di sale sodico, ottenuto per incompleta saturazione dell'acido con carbonato sodico a caldo) con solfato di Zinco. Mischiando le due soluzioni a freddo si ottiene un precipitato bianco, che ben lavato con acqua fredda si fa cristallizzare dall'acqua bollente, nella quale anche è poco solubile.

Cristallizza in bei prismetti fini e lunghi, splendenti, che contengono quattro molecole di acqua di cristallizzazione che perdono quando vengono riscaldati a 160°-170 (1).

G. 0,4333 di sale asciugato fra carta perdettero a 170° gr. 0,0503. di acqua.

Da questi dati si calcola :

	Trovato	Calcolato per $(C_6H_5BrO_3)_2Zn, 4H_2O$
$H_2O$ %	12,18	12,06

Un'altra differenza fra i sali di zinco si verifica anche per azione

(1) Quantunque il Dr. Crespi abbia determinato l'acqua di cristallizzazione del bromoanisato di zinco e ottenuto dei dati che lo conducono a constatare 3 molecole di acqua nel sale cristallizzato, credetti dovere rifare questa determinazione di confronto col mio sale di zinco, perché le temperature di queste determinazioni, sono differenti.

In questa determinazione ottenni il seguente risultato:

gr. 0,4139 di sale zincico perdettero a 170° gr. 0,0392 di acqua

ossia :

	Trovato	Calcolato per $(C_6H_5BrO_3)_2Zn, 3H_2O$
$H_2O$ p. %	9,47	9,32

del calore. Riscaldati tutti e due i sali cristallizzati e solo asciugati fra carta, in tubo a pareti sottili nel doppio bagno ad olio, il mio sale di zinco, alla temperatura di  $145^{\circ}$  si trasforma in una massa pastosa, limpida e trasparente, mentre il sale zincico dell'acido ordinario non subisce nessun cambiamento anche quando si porti la temperatura a  $180^{\circ}$ - $190^{\circ}$ .

Col raffreddamento si ottiene una massa vetrosa, dura e trasparente. Questo fatto lo verificai determinando l'acqua di cristallizzazione; il mio sale disseccato era formato di una massa vetrosa, molto dura e trasparente che diventava pastosa per azione del calore.

L'acido libero riottenuto dal sale di zinco anidro, cristallizzato dall'alcole fondeva alla temperatura di prima  $211^{\circ},5$ - $212^{\circ}$  (corretta).

Riepilogo nel seguente specchietto le proprietà differenziali dei due acidi bromurati.

	Ac. bromoanisico ordinario	Nuovo ac. bromurato
Punto di fusione	$218^{\circ}$ - $218^{\circ},5$	$211^{\circ},5$ - $212^{\circ}$
Punto fus. dell'etere etilico	$73^{\circ},5$ - $74$	$69^{\circ}$ - $60^{\circ},5$
Sale di zinco	cristallizza con $3H_2O$ non cambia stato fisico alla temperatura di $180^{\circ}$ - $190^{\circ}$ .	cristallizza con $4H_2O$ alla temperatura di $145^{\circ}$ riscaldato in tubicino diventa pastoso e si trasforma in una massa vischiosa trasparente che col raffreddamento diventa vitrea.

La quistione che ora si presenta a risolvere è di determinare se questo è un'acido bromoanisico, nel qual caso la trasposizione si sarebbe effettuata solo sull'atomo di bromo. Sostituendo l'atomo di bromo coll'idrogeno si dovrebbe riottenere dell'acido anisico: nel caso che la trasposizione fosse dovuta ai due gruppi  $OCH_3$  e  $CO_2C_2H_5$  si avrebbe o l'acido metilsalicilico fusibile a  $98^{\circ}$  o l'acido metilmeta-ossibenzoico fusibile a  $107^{\circ}$ .

Sciogliendo l'acido bromurato nell'etere, aggiungendo uno strato d'acqua acidulata con ac. cloridrico e versando in seguito dell'amalgama di sodio al 2 % anche con agitazione frequente non si ottiene una sensibile riduzione. Per ottenere una reazione completa bisogna sciogliere l'acido nell'idrato sodico; diluire la soluzione in modo da avere un 200 o 250 cc. di liquido per 1 grammo circa d'acido ed

aggiungere poco alla volta un eccesso d'amalgama di sodio al 2 % riscaldando leggermente ed agitando. Si separa il mercurio e si acidifica il liquido filtrato con acido solforico diluito e l'acido libero precipitosi viene estratto con etere. L'evaporato lascia un residuo che si cristallizza dall'acqua bollente.

L'acido così ottenuto cristallizza in finissimi aghetti, presentanti le proprietà dell'acido anisico quasi insolubili nell'acqua fredda e fusibili alla temperatura corretta di 183°-184°.

L'analisi dell'acido seccato nel vuoto sull'acido solforico diede il seguente risultato:

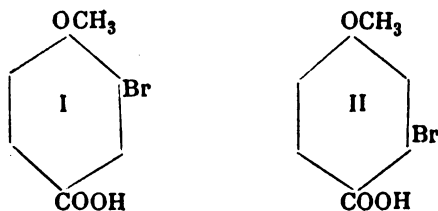
Gr. 0,2168 diedero gr. 0,499 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,107 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ossia in 100 parti :

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$
C	62,77	68,15
H	5,47	5,26

Sono ora autorizzato a concludere che il nuovo acido bromurato è un'acido bromoanisico.

La teoria prevede l'esistenza di due acidi monobromoanisici come accennavo in principio, l'isomeria dei quali si spiega colle due formole:



Quale di queste due formole appartiene al nuovo acido?

Non credo di avere materiale sufficiente per discutere questa quistione; non posso ammettere per l'acido bromoanisico ordinario la formola I, perchè la trasformazione in acido protocatechico per mezzo della fusione con idrato potassico non è una reazione che serve a fissare la posizione del bromo. In ogni caso, prima di emettere una qualche idea in questa direzione devo studiare l'azione dell'idrato potassico su questo nuovo acido bromoanisico, studio che mi propongo di fare appena avrò il materiale occorrente.

Finalmente pel motivo dianzi accennato studiai la reazione che succede fra due molecole di etilato ed una di etere bromoanisico, operando alla temperaturura di 170° e sotto pressione.

Mescolando insieme le due sostanze sciolte in alcoole assoluto si ha il precipitato bianco di bromoanisato sodico, in seguito si chiude il tubo alla lampada e si riscalda per 20 ore circa alla temperatura di  $170^{\circ}$ . All'apertura del medesimo non si verifica una grande pressione interna. Si tratta con acqua e si ottiene una soluzione leggermente opalescente, che viene filtrata attraverso a filtro bagnato, ed il filtrato viene fatto bollire per qualche tempo onde scacciare l'alcool. Si dosò nel liquido la quantità di bromuro sodico, e si trovò che all'incirca il 9 % dell'etere s'era trasformato.

La soluzione acquosa si decompone con acido cloridrico diluito e l'acido precipitato estratto con etere. Il residuo eterco trattato con acqua calda e la soluzione acquosa evaporata lentamente a piccolo volume ed estratto nuovamente l'acido sciolto con etere. Si ottennero così due acidi: uno pochissimo solubile nell'acqua calda, in maggior quantità, l'altro costituito dalle porzioni più solubili ed in minor quantità.

Il primo acido cristallizzato dall'alcoole presenta le proprietà dell'acido bromoanisico ordinario.

La seconda porzione è una mescolanza contenente ancora acido bromoanisico che non si può eliminare solo col trattamento acquoso, a questa porzione unii la piccola quantità di acido ottenuta prima.

Si convertì in sale baritico, trattando l'acido con carbonato puro e rendendo alcalina la soluzione con eccesso di idrato baritico, eliminandolo poi con corrente di anidride carbonica a caldo.

La soluzione calda del sale lascia depositare col raffreddamento una piccola serie di cristalli costituiti da piccoli aghi raggruppati che vennero riconosciuti per bromoanisato baritico.

Difatti:

gr 0,3178 di sale cristallizzato perdettero a  $130^{\circ}$  gr. 0,0358 di  $H_2O$ .

gr. 0,282 di sale secco diedero gr. 0,1093 di  $BaSO_4$ .

Da questi dati si calcola:

	Trovato	Teoria per $4H_2O$
$H_2O$ %	11,26	10,76
		Teoria per $(C_8H_8BrO_3)_2Ba$
Ba %	22,76	22,92

Dalla concentrazione delle acque madri si ottenne una seconda serie di cristalli, che si presentano sotto forma di piccole scagliette

molto lucenti e untuose al tatto, e sono molto più solubili nell'acqua del bromoanisato.

All'analisi diedero il seguente risultato:

gr. 0,2792 di sale cristallizzato perdettero a 150° gr. 0,0503 di  $H_2O$ .

gr. 0,2289 di sale anidro diedero gr. 0,0942 di  $BaSO_4$ .

Ossia in 100 parti.

$H_2O$	17,97
Ba	26,19

Questo sale contiene anche del bromo.

Le terze acque madri diedero colla concentrazione una terza cristallizzazione formata da piccole scagliette lucenti che diedero all'analisi i seguenti risultati (1):

(1) In previsione di ottenere in questa reazione l'acido metilprotocatechico, mi preparava una certa quantità di questo composto per poterlo paragonare, tanto più che nella storia di quest'acido non si fa menzione dei suoi sali, benché molti chimici l'abbiano avuto a studiare.

Dall'essenza di garofani commerciale estrassi l'eugenolo col metodo di Wassermann (Ann. Liebig. 172) e lo convertii in etileugenolo, che depurato bolle alla temperatura non corretta di 249°-250°. L'ossidazione dell'etileugenolo col metodo di Wassermann, cioè col bicromato potassico ed acido solforico, non è un metodo pratico, rende di più l'ossidazione col permanganato di potassio prendendo tutte le precauzioni indicate da Tiemann e Kaeta Oukimoni Matsumoto per l'ossidazione del metileugenolo. Così si ottiene l'acido metiletilprotocatechico puro fusibile a 193°,5-194°.

Il sale baritico ottenuto col carbonato ed idrato cristallizza in begli aghi fini raggruppati attorno ad un centro, molto splendenti, che asciugati fra carta si presentano come una massa bianca setacea ed untuosa al tutto.

All'analisi diede il seguente risultato.

gr. 0,9022 di sale cristallizzato perdettero a 150° gr. 0,1094 di  $H_2O$ .

gr. 0,2395 di sale secco diedero gr. 0,106 di  $BaSO_4$ .

Per cui si calcola:

	Trovato	Calcolato per $(C_{10}H_{11}O_4)_2Ba, 4H_2O$
$H_2O$ %	12,12	12,02
Ba %	26,01	Teoria per $(C_{10}H_{11}O_4)_2Ba$ 25,96



gr. 0,3858 di sale cristallizzato perdettero a  $150^{\circ}$  gr. 0,0746 di  $H_2O$ .

gr. 0,8112 di sale secco diedero gr. 0,1352 di  $BaSO_4$ .

$H_2O$	19,33
Ba	25,51

Anche questo sale contiene del bromo.

Finalmente le ultime acque madri diedero dei cristalli simili nell'aspetto ai precedenti e che pure contenevano bromo.

Ecco i risultati analitici.

gr. 0,2676 di sale cristallizzato diedero gr. 0,0974 di  $BaSO_4$ ,

Ba %	21,15
------	-------

Calcolando il bario nel sale idrato precedente si avrebbe.

Ba %	20,59
------	-------

Da ciò si vede che la composizione delle due ultime porzioni di sale baritico concorda discretamente insieme e che sono un solo ed identico prodotto.

Si decompose la soluzione acquosa del sale contenente 25,51 % di bario (non rimanendo più dell'ultima frazione una quantità sufficiente per studio dell'acido libero) con acido cloridrico e l'acido precipitatosi venne estratto con etere, ed il residuo eterico cristallizzato dall'acqua bollente.

Disseccato per lungo tempo nel vuoto sull'acido solforico diede all'analisi il seguente risultato.

I. gr. 0,1719 di sostanza diedero gr. 0,2483 di  $CO_2$  e gr. 0,0599 di  $H_2O$ .

II. gr. 0,318 di sostanza diedero gr. 0,4594 e gr. 0,1108 di  $H_2O$ .

III. gr. 0,215 di sostanza bruciata con  $CaO$  richiesero cc. 7,2 di soluzione normale di argento.

Da questi dati si calcola in 100 parti:

	I	II
C	39,38	39,39
H	3,86	3,86
Br	26,79	

Quest'acido cristallizzato dall'acqua si presenta sotto forma di una massa leggera e soffice formata da piccoli aghetti microscopici raggruppati fra di loro, poco solubili nell'acqua fredda, di più nell'acqua bollente, solubile nell'alcole e nell'etere.

La determinazione del punto di fusione fa però nascere il dubbio che non sia un prodotto chimicamente puro perchè comincia a rammollirsi a  $145^{\circ}$  e fonde fra  $149^{\circ}$  e  $150^{\circ}$ .

Tuttavia se dai dati analitici su esposti si calcola la formola di questo composto si arriva alle seguenti assai complicate



Per tali formole si calcola in 100 parti.

	I	II	Trovato
C	38,9	39,50	39,89
H	3,96	3,86	3,86
Br	26,60	26,33	26,79

Il sale baritico poi dovrebbe essere rappresentato dalle formole:



e per tali composti si calcola in 100 parti:

	I	II	Trovato
Ba sale secco	25,55	25,57	25,51
H <sub>2</sub> O	19,03	18,92	19,33

ed inoltre nel sale idrato:

	I	II	
Ba %	20,69	20,57	21,15

Preferisco rappresentare questo composto colla formola contenente 40 atomi di carbonio, perchè risulterebbe dalla condensazione di 5 molecole di acido anisico bromurato, e dò questa formola colle dovute riserve.

Sulla natura di questo composto e sul meccanismo della rea-

zione che lo produce, non mi arrischio a fare nessuna supposizione, solo mi permetto di osservare che se questo composto deriva dalla condensazione di 5 molecole di ac. bromoanisico, un solo atomo di bromo sarebbe entrato in reazione.

Inoltre pare che in questo caso l'etilato sodico avrà avuto una azione ossidante perchè nel composto formatosi l'ossigeno si trova in grande quantità; cinque molecole di ac. bromoanisico contengono 15 atomi di ossigeno il composto ne conterebbe invece 23.

Da tutti i fatti esposti risulta che a temperatura poco elevata e alla pressione ordinaria l'etilato sodico reagisce sopra l'etere bromoanisico nello stesso modo che reagisce sopra gli eteri grassi non alogenati.

Se la temperatura è più elevata ( $180^{\circ}$ ) la reazione principale è ancora la stessa, ma secondariamente si ottiene un nuovo acido bromoanisico ed una piccola quantità del prodotto  $C_{40}H_{47}Br_4O_{23}$ . È da osservare che la produzione di questo prodotto è dipendente dal leggero eccesso di etilato adoperato.

A pressione aumentata e adoperando due molecole d'etilato per una di etere bromurato, aumenta pure la quantità di prodotto risultante dall'azione sul bromo contenuto nella molecola.

Spero di potere continuare queste esperienze e raccogliere nuovo materiale per discutere il meccanismo di queste reazioni assai complicate.

Alessandria, Istituto Tecnico.

#### **Sopra alcuni derivati degli acidi mono e dibromoanisico:**

**del Dr. P. CBESPI.**

Nella letteratura chimica non si trovano descritti i sali dell'acido monobromoanisico. Laurent e Cahours (1) che furono i primi a studiare questo composto descrissero sommariamente i sali di quest'acido, dicendo che i sali ammonico, potassico e sodico sono solubilissimi nell'acqua e cristallizzabili, che i sali di bario, stronzio e calcio sono precipitati bianchi che si ottengono per doppia decomposizione

(1). Gerhardt, *Traité de Chimie organique*.

dal sale ammonico con soluzioni di questi metalli. Eliminato il sale ammonico si possono ottenere questi sali cristallizzati in aghi. Barth (1) che si occupò anche dell'acido bromoanisico e ne preparò alcuni derivati non ne studiò menomamente i sali, ed in ultimo Salkowsky (2) che modificò il metodo di preparazione e ne corresse il punto di fusione non fece cenno di questi derivati.

Essendosi in questo laboratorio preparato grande quantità di acido bromoanisico tanto col metodo di Cahours che col metodo di Salkowsky pensai di riempire questa lacuna nella storia di questo acido.

L'acido bromoanisico adoperato era cristallizzato dall'alcole e fondeva alla temperatura corretta di  $218^{\circ}$ - $218^{\circ},5$ .

Il punto di partenza della preparazione degli altri sali fu il bromoanisato sodico.

#### *Bromoanisato Sodico.*

Venne preparato sciogliendo l'acido nel carbonato sodico in modo che rimanesse un leggero eccesso d'acido indissolto. La soluzione fredda, filtrata ed evaporata convenientemente lascia depositare dei fini e lunghi aghi prismatici, splendenti.

Contiene due molecole d'acqua di cristallizzazione, ed è solubilissimo nell'acqua anche a freddo; poco solubile nell'alcole assoluto anche a caldo, di più nell'alcole a  $95^{\circ}$  a freddo e molto a caldo.

gr. 0,4928 perdettero scaldati a  $160^{\circ}$  gr. 0,0605 di  $H_2O$

gr. 0,3099 di sale secco diedero gr. 0,0726 di NaCl.

Da questi dati si calcola:

	trovato	Calcolato per $C_6H_5OCH_2Br$ , $2H_2O$ COONa
$H_2O$ %	12,27	12,45
	trovato	calcolato pel sale anidro
Na %	9,19	9,09

#### *Bromoanisato Ammonico.*

Si scioglie l'acido bromoanisico nell'ammoniaca acquosa e si

(1) Zeitschrift f. Chemie T. 9 P. 645.

(2) Bulletin T 23 P. 117.

scaccia l'eccesso di ammoniaca coll'ebollizione: e se questa si prolunga si deposita una polvere cristallina formata da piccoli aghetti microscopici mentre si svolge continuamente ammoniaca.

La polvere cristallina è dell'acido monobromoanisico: il punto di fusione oscilla però fra  $210^{\circ}$  e  $215^{\circ}$ ; e per controprova, temendo si fosse prodotto l'isomero bromurato che descrisse il professor Balbiano se ne fece il sale di zinco, e si riscaldò in tubetto a pareti sottili nel doppio bagno ad olio; non si verificò nessun cambiamento di stato anche a temperatura di  $180^{\circ}$  segno che non v'era l'isomero accennato.

Decomponendosi questo sale anche a temperatura poco elevata tentai di averlo evaporando la soluzione acquosa del medesimo lentamente sull'acido solforico. Trattai perciò una certa quantità di acido bromoanisico con dell'ammoniaca in modo da non ottenere una perfetta soluzione.

Ed il filtrato freddo senza eccesso di ammoniaca si mise in largo vetro da orologio sotto una campana disseccata con acido solforico. Evaporata l'acqua, rimase una massa bianca cristallina che non si discioglieva più completamente nell'acqua, e la parte indisciolta presentava tutti i caratteri dell'acido bromoanisico, mentre la soluzione acquosa bollita svolgeva ammoniaca.

Anche in queste condizioni adunque il sale ammonico aveva subito una decomposizione. Allo stesso risultato si pervenne coll'evaporazione nel vuoto su calce.

### *Bromoanisato di Argento.*

Preparato per doppia decomposizione dal bromoanisato sodico e nitrato d'argento. Il precipitato bianco fioccoso ottenuto mischiando le due soluzioni a freddo e ben lavato si scioglie nell'acqua bollente. Col raffreddamento si depositano dei belli aghi sottili raggruppati del sale argentario. È quasi insolubile nell'acqua fredda poco nella bollente. È anidro e si decompone già alla temperatura di  $100^{\circ}$  annerendosi.

gr. 0,4092 di sale diedero gr. 0,1778 di AgCl.

Per cui si calcola:

trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOAg}$ Br
Ag 32,50	31,95

*Bromoanisato di Bario.*

Dal sale sodico e cloruro di bario. Si lava il precipitato bianco ottenuto a freddo, e si fa cristallizzare dall'acqua bollente da cui si depone in fini aghi setacei, quasi insolubili nell'acqua fredda e poco nella calda. Cristallizza con 4 molecole di acqua di cristallizzazione e la maggior parte di questa perde nel vuoto su acido solforico.

gr. 0,4804 di sostanza disseccati nel vuoto perdettero 0,0504 e scaldati a 110°-115° perdettero gr. 0,053

gr. 0,4238 di sale secco diedero gr. 0,1606 di BaSO<sub>4</sub>

Ossia in 100 parti.

	trovato	calcolato per $\left( \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 \\ \text{COO} \end{array} \right)_2 \text{Ba}, 4\text{H}_2\text{O}$
H <sup>2</sup> O	11,03	10,76
Bario	22,36	pel sale secco 22,95

Un'ebollizione prolungata di questo sale con idrato baritico non da origine ad alcun composto basico insolubile, ed il sale che cristallizza col raffreddamento ha l'aspetto del sale neutro primitivo.

*Bromoanisato di Calcio.*

Per doppia decomposizione dal sale di sodio con cloruro di calcio, si precipita a freddo il bromoanisato di calcio.

Cristallizzato dall'acqua bollente si presenta sotto forma di aghi sottili e lunghi raggruppati a ventaglio, poco solubili a freddo di più nell'acqua calda. Cristallizza con 6 molecole d'acqua di cristallizzazione che perde in parte nel vuoto su acido solforico, il rimanente alla temperatura di 130°.

gr. 0,5706 di sost. perdettero gr. 0,1000 di acqua.

Da questi dati si calcola:

	trovato	calcolato per $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}_3)_2\text{Ca}, 6\text{H}_2\text{O}$
H <sub>2</sub> O %	17,52	17,76

*Bromoanisato di Magnesio.*

Per doppia decomposizione dal sale sodico e solfato di magnesio:

cristallizza assai bene dall'acqua a caldo in bei cristalli aghiformi raggruppati in mamelloni.

È solubile nell'acqua a freddo ed a caldo, e contiene 5 molecole di acqua di cristallizzazione di cui perde quattro nel vuoto, la quinta solamente a 160°.

gr. 0,5936 perdettero nel vuoto su  $H_2SO_4$ , gr. 0,0752 ed a 160° gr. 0,0927.

	Acqua perduta nel vuoto		acqua perduta a 160°	
	trovato	calcolato	trovato	calcolato
per 4 molecole	12,66	12,94	—	—
per 5	—	—	15,61	15,67

### *Bromoanisato di Zinco.*

Producesi anch'esso per doppia decomposizione dal sale sodico con solfato di zinco. È discretamente solubile nell'acqua calda, pochissimo nella fredda, e si presenta sotto forma di fini aghi con 3 mol. d'acqua.

gr. 0,4763 perdettero a 120° gr. 0,0463 :

trovato	calcolato per	$\left( \begin{array}{c} \text{Br} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 \\ \text{COO} \end{array} \right)_2 \text{Zn}, 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O} \%$ 9,71		9,32

### *Bromoanisato di Piombo.*

Dal sale di sodio ed acetato di piombo. Quasi insolubile nell'acqua anche bollente. Da quattro litri di soluzione satura all'ebullizione non si ottennero che gr. 0,50 di sale ben cristallizzato in laminette splendenti e che contengono tre molecole di acqua di cristallizzazione.

gr. 0,2608 perdettero a 130° gr. 0,0188.

	trovato	calcolato per	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Br})_2\text{Pb}, 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O} \%$	7,20		7,48

### *Bromoanisato d'etile.*

Si satura una soluzione alcoolica di acido bromoanisico con HCl

gassoso, riscaldando leggermente: si abbandona la soluzione per una notte, si distilla l'alcole ed il residuo si ripiglia con carbonato sodico in soluzione, sino a reazione leggermente alcalina; si lava con acqua ed il residuo asciutto si cristallizza dall'alcole.

Il bromanisato etilico cristallizza in belli aghi splendenti, poco solubili nell'alcole freddo, solubilissimi nell'alcole caldo, e nell'etere. Fonde alla temperatura di  $73^{\circ},5-74^{\circ}$

Tentai pure di preparare gli eteri, propilico normale, isobutilico, isoamilico, saturando soluzioni d'acido bromoanisico nei rispettivi alcoli con acido cloridrico gassoso; ma questi eteri si presentano sotto forma di liquidi densi sciropposi che non depurai ulteriormente.

#### *Amide bromoanisico.*

Si preparò aggiungendo all'etere bromoanisico una mescolanza d'un volume di ammoniaca alcoolica e 2 volumi di ammoniaca acquosa e riscaldando per 24 ore in tubo chiuso alla temperatura di  $130^{\circ}-140^{\circ}$ ; si precipitò l'amide con acqua e si cristallizzò dall'alcole.

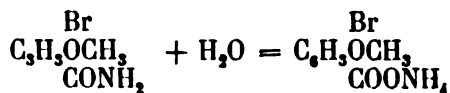
Quest'amide cristallizza dall'alcole in laminette splendenti, dalla benzina in aghi lunghi e sottili. È insolubile nell'acqua, poco nell'alcool freddo, molto nel caldo, nell'etere, meno nella benzina, fonde alla temperatura corretta di  $185^{\circ},5$ . Bollita con acqua non dà luogo a svolgimento di ammoniaca, ma è decomposta dalla soluzione di idrato potassico.

Una determinazione di bromo diede il seguente risultato:

gr. 0,1468 di sostanza dissecata sullo  $H_2SO_4$  nel vuoto bruciati con calce richiesero cc. 6,5 di soluzione normale d'argento.

trovato	calcolato per $\begin{matrix} Br \\ C_6H_5OCH_2 \\ CONH_2 \end{matrix}$
Br % 35,42	34,78

Questo metodo di preparazione però rende poco perchè una parte dell'amide nel mentre stesso che si forma viene decomposta e trasformata in bromoanisato ammonico, secondo l'equazione:





Difatti nelle acque di lavaggio dell'amide si precipita con acido cloridrico l'acido bromoanisico riconosciuto dal punto di fusione.

*Acido bibromoanisico.*

L'acido anisico bibromurato venne ottenuto da Reinecke (1) facendo agire il bromo sull'acido anisico sospeso nell'acqua, riscaldando in tubo chiuso a 120°. Forse il Reinecke basandosi sul lavoro di Cahours (2) il quale preparava l'acido monobromurato adoperando un eccesso di bromo, credette non poter ottenere detto composto se non operando sotto pressione, tanto più che Cahours stesso asserisce che un'eccesso di bromo non ha azione sul bromoanisato d'etile. Allo scopo di evitare l'impiego di tubi chiusi, tentai di preparare questo composto facendo reagire su una molecola d'acido anisico polverizzato due molecole di bromo, aggiungendo ancora un leggero eccesso di quest'ultimo.

Ecco le condizioni nelle quali operai.

Su gr. 86 d'acido anisico perfettamente disseccato si faceva cadere poco alla volta gr. 190 di bromo essendo 181 la quantità richiesta dalla teoria.

Non si raffreddava il recipiente entro cui si faceva la reazione solo si moderava l'aggiunta del bromo: ed una volta che questo fosse tutto introdotto si abbandonava alla temperatura ordinaria fino a che cessasse lo svolgimento di acido bromidrico, si riscaldava in seguito lentamente con piccola fiamma, e si riversava sull'acido anisico quella piccola quantità di bromo che era distillata. Cessato dopo una giornata lo svolgimento d'acido bromidrico si ripigliava l'acido greggio con acqua, e si lavava fino a completa esportazione di bromo.

Asciugato fra carta e disseccato, la rendita era la seguente:

gr. 86 d'acido anisico diedero gr. 132 di prodotto bromurato. La teoria per l'acido bibromurato avrebbe richiesto gr. 149 di prodotto. Si aveva quindi una mescolanza di acido mono e bibromo anisico. Per separare questi due composti approfittai del diverso grado di solubilità dei sali sodici. Il bibromoanisato sodico essendo meno solubile del monobromoanisato permette una separazione netta dei due acidi.

Convertii l'acido greggio in sale sodico col carbonato aggiungendo alla fine alcune gocce di idrato. La soluzione che si ottenne fu com-

(1) Zeitschrift f. chemie t. 9, pag. 366

(2) Gerhardt, chimie organique.

pleta, segno questo che nella reazione non erasi formato dell' anisolo bromurato. La soluzione dei sali sodici concentrata convenientemente si rapprende col raffreddamento in una massa cristallina formate di piccoli aghi che asciugati fra carta e dissecati a 120°-130° presentavano la composizione del bibromanisato sodico.

gr. 0, 1988 di sale secco diedero gr. 0,037 di NaCl

	trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{COONa}$ $\text{Br}_2$
Na %	7,2	6,92

Le acque madri concentrate diedero una seconda serie di cristalli, e le acque madri di questi secondi cristalli ne diedero una terza serie che presentava lo stesso aspetto.

Di tutti e due si determinò il sodio contenuto.

**I. gr 0,2204 di sale secco diedero gr. 0,0395 di NaCl.**

II gr. 0,2310	,	,	0,0415
---------------	---	---	--------

	trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ $\text{Br}_2$ $\text{COONa}$
Na %	I 7,03	II 7,05
		6,92

Le ultime acque madri concentrate fortemente si rappresentarono in una massa di piccoli mammelloni formati dall'aggruppamento di agglutinati finissimi.

Questi, disseccati, presentavano la composizione del monobromo anisato sodico.

gr. 0,2652 di sale secco diedero gr. 0,0617 di NaCl.

	trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COONa}$ Br
Na %	9,40	9,09

Come si vede da questi dati la separazione dei due sali è netta e non necessita un lungo frazionamento.

A questo modo si ottennero circa gr. 60 di bibromoanisato sodico cristallizzato. Il monobromoanisato sodico venne decomposto e l'acido

ottenuto sottoposto nuovamente alla azione del bromo (quantità molecolari) nelle condizioni suesposte.

Fattone il sale sodico si unisce a 60 gr. già ottenuti prima ed alla massa totale si fa subire una seconda cristallizzazione frazionata: di queste frazioni si determinò l'acqua di cristallizzazione e il sodio.

I dati delle analisi sono i seguenti:

I. gr. 0,1779 di sostanza scaldati a  $150^{\circ}$  perdettero gr. 0,024

gr. 0,1539 di sostanza secca diedero gr. 0,0275 di NaCl

II. gr. 0,5626 di sostanza scaldati a  $150^{\circ}$  perdettero gr. 0,0769

III. gr. 0,4254 di sostanza scaldati a  $150^{\circ}$  perdettero gr. 0,0579.

Di queste due porzioni (2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup>) unite insieme si determinò il sodio.

gr. 0,1723 di tale miscuglio diedero gr. 0,0302 di NaCl.

IV. gr. 0,5177 di sostanza scaldati a  $150^{\circ}$  perdettero gr. 0,0704 di  $H_2O$

gr. 0,2738 di sostanza secca diedero gr. 0,0496 di NaCl onde:

	trovato				calcolato per
	I	II	III	IV	$Br_2$ $C_6H_2OCH_2$ , $3H_2O$ $COONa$
$H_2O$ %	13,49	13,84	13,61	13,60	
Na %	7,02	6,88		7,05	calcolato pel sale secco 6,92.

Da queste determinazioni appare come il sale sodico delle differenti porzioni contenga la stessa quantità d'acqua di cristallizzazione quindi ne posso dedurre con molta probabilità che l'acido bibromurato formatosi è un prodotto unico non una mescolanza di isomeri.

Una piccola porzione di bibromanisato sodico è decomposta con acido clordrico, e l'acido libero viene cristallizzato dall'alcole. Presentasi sotto forma di bei cristalli prismatici, fonde a  $213^{\circ},5-214^{\circ},5$  corretto (Reinecke  $207^{\circ}-208^{\circ}$ ) una determinazione di bromo ha dato il seguente risultato:

gr. 0,4093 di sostanza secca bruciati con calce richiesero cc. 26,35 di soluzione di argento normale.

	trovato	Calcolato per $C_6H_2Br_2OCH_2COOH$
Br %	51,25	51,61

*Bibromoanisato sodico*

Venne già descritto parlando del metodo di preparazione dell'acido. Ben cristallizzato in aghi con 3 mol. d'acqua solubile nell'alcool a 95° e nell'acqua.

*Bibromoanisato d' ammonio.*

Si ottiene sciogliendo l'acido nell'ammoniaca. Questo sale come quello corrispondente dell'acido monobromurato è molto instabile e basta una ebollizione un pò prolungata perchè si svolga ammoniaca e precipiti l'acido.

*Bibromoanisato d'argento*

Per doppia decomposizione dal sale sodico e nitrato di argento, pochissimo solubile nell'acqua anche bollente cristallizza in piccoli aghi sottili.

È privo d'acqua di cristallizzazione e già si annerisce a 100°. gr. 0,1477 diedero gr. 0,0503 di AgCl per cui :

	trovato	Calcolato per $C_6H_2Br_2 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ COOAg \end{smallmatrix}$
Ag %	25,59	25,89

*Bibromoanisato di bario.*

Formasi per doppia decomposizione dal sale sodico e cloruro di bario; si lava il precipitato bianco ottenuto a freddo e si fa cristallizzare il sale dall'acqua bollente: cristallizza in aghi sottili con  $4\frac{1}{2}$  mol. di acqua di cristallizzazione. Poco solubile nell'acqua a caldo, meno a freddo; insolubile nell'alcoole e nell'etere.

gr. 0,5490 di sostanza perdettero gr. 0,052 a 130°

gr. 0,4970 di sostanza secca diedero 0,1517 di BaSO<sub>4</sub>

onde :

	trovato	$(C_6H_2Br_2 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ COO \end{smallmatrix})^2 Ba, 4\frac{1}{2} H_2O$
H <sub>2</sub> O %	9,47	9,68
Ba %	17,50	18,14

pel sale secco

*Bibromoanisato di calcio.*

Si prepara saturando l'acido con idrato di calcio. Esso è solubile nell'acqua anche a freddo e si depone in bei cristalli soffici e leggeri che contengono tre mol. e mezza d'acqua di cristallizzazione.

gr. 0,1986 di sostanza perdeltero 0,0172 a 150°

gr. 0,1814 di sostanza secca diedero 0,0378 di CaSO<sub>4</sub>

	trovato	$(C_6H_4Br_2 \overset{OCH_3}{\underset{COO}{\text{C}}})_2Ca, 3\frac{1}{2} H_2O$
H <sup>2</sup> O $\frac{n}{o}$	8,66	8,73
Ba $\frac{o}{o}$	6,11	6,08 pel sale secco

I sali di Magnesio, di zinco, di piombo che si ottengono per doppia decomposizione sono precipitati bianchi insolubili nell'acqua anche a caldo.

*Bibromoanisato d'etile.*

Saturando una soluzione alcoolica di acido bibromoanisico con corrente di acido cloridrico gassoso, e mantenendo una temperatura di 50°, 60°. Si lascia a se per 24 ore, si distilla l'alcole ed il residuo si ripiglia con soluzione di carbonato sodico. Si lava e si cristallizza dall'alcole.

Quest'etere cristallizza in laminette risplendenti, solubili nell'alcole, insolubili nell'acqua.

Fonde alla temperatura di 88° corretta.

gr. 0,1243 di sostanza secca bruciata con calce richiesero cc. 7,35 di soluzione normale d'argento.

	trovato	Calcolato per $C_6H_4Br_2 \overset{OCH_3}{\underset{COOC_2H_5}{\text{C}}}$
Br $\frac{o}{o}$	47,30	47,33.

Alessandria. Laboratorio Chimico dell'Istituto tecnico.

## Le reazioni dei pigmenti biliari:

di STEFANO CAPRANICA.

---

L'autore, dopo aver riassunto i studi di Maly e Thudicum sopra i derivati bromati della bilirubina, senza discuterne le formule e la costituzione, passa a descrivere tre serie di reazioni che ha ottenuto nei pigmenti biliari, con il bromo sciolto in alcool (5 %) con l'acido clorico e l'acido iodico (20 %) acquoso.

Le tre serie di reazioni sono parallele, ossia avvengono identiche con i tre reattivi.

Queste reazioni sono riassunte in tre periodi di colorazioni: 1° verde, 2° blu, 3° violetto. Finalmente cangiamento di colore al rosso giallo e quindi decolorazione. Tali reazioni si ottengono da tutti i pigmenti biliari, soluti in alcool, etere cloroformio.

L'autore fa notare alcune divergenze fra le reazioni con i diversi solventi, e queste dimostra varie per la natura dei solventi stessi.

Tratta della spettroscopia delle soluzioni e riunisce in un quadro sinottico i fatti osservati. Da questo quadro apparisce che le soluzioni verdi non danno s'risce d'assorbimento: le soluzioni blu una striscia nel rosso, le violette due strisce, una nel rosso una nel blu indaco, a finalmente le rosso gialle una sola stria nel blu.

Tali strisce sono sempre identiche per posizione ed intensità, con le soluzioni colorate ottenute dai tre reattivi.

La prima parte del lavoro contiene le determinazioni per mezzo delle quali l'autore venne a dimostrare la non identità dei pigmenti biliari, da alcuni assolutamente affermata, con altri pigmenti dell'organismo, specialmente l'ematoidina di Wirtchow. L'autore studia poi i pigmenti affini, ossia la luteina dell'epitelio retinico, l'ematoidina (emoluteina) dei corpi gialli dell'ovario, e i pigmenti dell'uovo. Nessuno di questi pigmenti gli ha dato le reazioni del bromo, dell'acido clorico e iodico, cosicchè egli ne conclude essere tali pigmenti assolutamente diversi dalla bilirubina.

« Studia l'azione della luce solare diretta sulla bilirubina, e trova che esponendo alla luce soluzioni cloroformiche di questo pigmento, si forma biliverdina, senza il contatto dell'aria, e per ottenere ciò

lavora in tubi ermeticamente chiusi. Facendo quindi passare per molte ore di seguito una corrente d'aria nelle soluzioni di bilirubina, non osserva nè colorazione verde, nè decolorazione. Conclude col dire: essere la sola azione della luce valevole a trasformare la bilirubina in biliverdina, e l'aria non avere alcuna influenza nelle condizioni accennate.

Questi fenomeni gli servono per controllare le esperienze della non identità della bilirubina con i pigmenti sopra accennati, inquantochè questi alla luce si decolorano più o meno presto, non inverdendo mai.

Finalmente l'autore studia l'idrobilirubina di Maly, perchè riconosciuta identica a molti pigmenti dell'organismo, quali la stercobilina di Vulair et Masius, l'urobilina di Jaffé, e finalmente il pigmento che Hoppe-Seyler ottenne trattando con stagno ed HCl, la materia colorante del sangue.

Anche l'idrobilirubina non dà le reazioni col bromo, acido clorico ecc.

Questa nota termina con considerazioni di ordine pratico medico-fisiologico, essendo la reazione sensibile più di quella di Gmelin (limite trovato dall'autore per l'azione del bromo =

$\frac{1}{10.000.000}$  di grammo) e di facilissima produzione.

I fatti sopra i quali l'autore maggiormente insiste, sono le tre serie di reazioni, assolutamente sconosciute meno che nel Br; ma in questo o travisate o non applicate mai, e l'azione della luce sulla bilirubina, intieramente sua propria; e quindi la dimostrazione diretta data per la prima volta della non identità della bilirubina con l'emaloidina ed altre sostanze affini ».

---





## **Derivati del timol benzilato**

**nota del prof. G. MAZZARA.**

---

In una mia precedente memoria, pubblicata nell'ultimo fascicolo di questa Gazzetta Chimica (1) accennai che per l'azione del cloruro di benzile e dello zinco sul timol naturale si formavano due derivati, l'uno liquido, timolmonobenzilato, e l'altro solido, timolbibenzilato. Descrissi ancora alcuni composti di essi, ed accennai pure come questi due fenoli benzilati presentavano il carattere curioso di non disciogliersi nella soluzione d'idrato potassico.

Questo fatto mi ha indotto ad intraprendere altre esperienze su tali composti, onde potermi accertare della loro natura fenolica.

Ho incominciato anzitutto a preparare dei derivati eterei di ambidue i fenoli; però quelli del composto che io ritengo come timol monobenzilato per la loro apparenza non mi hanno indotto a farne per ora uno studio speciale; riserbandomi quindi a farne la pubblicazione quando li avrò ottenuti abbastanza puri, in questa nota mi limito alla descrizione dei derivati eterei che ho preparato col derivato bibenzilato.

*Etere metilico.* Ho preparato questo composto sciogliendo la quantità pesata di timol nell'alcol metilico in cui trovavasi sciolta la quantità richiesta di potassa, ed aggiungendo il corrispondente peso di ioduro di metile.

La reazione non tarda a manifestarsi a freddo, però è bene riscaldare un paio d'ore a bagno maria per essere sicuri di completarla. In seguito, coll'aggiunta di acqua, si è separata una sostanza oleosa che a lungo non si solidifica. Per separarla dal liquido acquoso, ho trattato il tutto con etere, nel quale la sostanza oleosa è solubile. Lo strato eterico separato dall'acqua per mezzo di un imbuto a chavetta è stato posto in un palloncino Erlenmeyer e svaporato a bagno maria, il residuo della distillazione è stato in seguito riscaldato a bagno d'olio per liberarlo dall'acqua, ed indi distillato a fuoco nudo

(1) Gazz. Chim. t. XI, p. 346.

sotto debole pressione ottenuta colla pompa Bunsen. Ho avuto così un liquido denso, giallastro, di odore caratteristico, il quale raffreddato con sale e neve diventa vischioso ed abbandonato per un certo tempo si rapprende in una massa cristallina formata da prismi.

Per purificare questo composto l'ho cristallizzato due volte dall'alcool assoluto a caldo, dal quale col raffreddamento si separa in lunghi prismi duri, splendenti, perfettamente bianchi ed inodori.

Disseccati nel vuoto in presenza di acido solforico fondono a 89-90°.

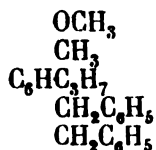
All'analisi hanno dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3377 di sostanza diedero gr. 1,0862 di anidride carbonica e gr. 0,2477 di acqua.

Vale a dire in rapporti centesimali:

Carbonio	87,68
Idrogeno	8,11

La teoria per la formula



richiede:

Carbonio	87,27
Idrogeno	8,14

Il bibenziltimolato metilico è assai solubile nell'etere, insolubile nell'acqua, ed all'alcool acquoso si separa liquido.

*Etere benzoico.* Ho preparato questo composto riscaldando leggermente, sino a che cessa lo sviluppo dell'acido idroclorico, un miscuglio di cloruro di benzile e di timol bibenzilato. Il prodotto della reazione anche col lungo stare non si solidifica; per purificarlo si lava dapprima a freddo con una soluzione diluita di potassa ed indi si scioglie in un miscuglio di alcool ed etere. Collo svaporamento si separa allo stato liquido, stato che mantiene per pochi giorni, giacché la sostanza si rapprende in una massa di aghetti. Però i cristalli sciolti in un miscuglio di alcool ed etere si depositano allo stato di un liquido di color giallastro, che diventa solido dopo un lungo riposo. Per la quale cosa quest'etere l'ho ottenuto in uno stato di apparenza non perfettamente pura.

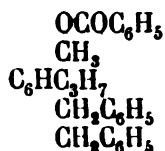
La massa solida posta fra carta ed asciugata per parecchi giorni sotto la campana della macchina pneumatica in presenza di acido solforico ha dato all'analisi i seguenti risultati :

Gr. 0,8201 di sostanza diedero gr. 1,0294 di anidride carbonica e gr. 0,1972 di acqua.

Questi risultati tradotti in rapporti centesimali danno :

Carbonio	85,82
Idrogeno	6,66

La teoria per la formola



richiede :

Carbonio	85,71
Idrogeno	6,91

L'etere benzoico del timol bibenzilato incomincia a rammollirsi verso 60° e si fonde da 75° a 80°.

È insolubile nell'acqua, nella quale sembra anche a caldo non decomorsi. È solubile nell'etere e nell'alcol, specialmente concentrato. Ha un odore caratteristico che ricorda quello dell'acido benzoico.

Oltre ai derivati eterici di cui sopra ho parlato, ho cercato di studiare i prodotti che si dovrebbero ottenere sia per l'azione del sodio e dell'anidride carbonica, sia per l'azione dell'acido cloroacetico e della potassa, sui derivati benzilati del timol, come ho fatto per fenol e cresol benzilati (1), ma tali esperienze finora non hanno dato che dei risultati negativi.

Debbo infine accennare che il derivato acetilico bibenzilato di cui ho parlato nella mia precedente memoria (2), quando si bolle con potassa acquosa si decompone, e si forma una sostanza della

(1) Gazz. chim. t. XI, p. 346.

(2) Gazz. chim. t. XI, p. 346.

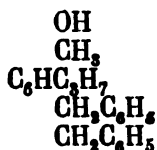
composizione del timol bibenzilato, come risulta dalla seguente analisi:

Gr. 0,3267 di sostanza diedero gr. 1,0144 di anidride carbonica e gr. 0,2196 di acqua.

Vale a dire in rapporti centesimali :

Carbonio	87,45
Idrogeno	7,42

La teoria per la formola



richiede:

Carbonio	87,27
Idrogeno	7,87

Però questa sostanza cristallizza dall'alcool in magnifici lunghi aghi che si fondono a 112° mentre il timol bibenzilato come fu accennato nella precedente memoria si fonde a 76°. Ritorrerò su questo argomento.

Queste ricerche, come le precedenti, sono state fatte da me nel laboratorio di chimica del Prof. Paternò, cui, anche questa volta, debbo grazie infinite per i mezzi concessimi.

Laboratorio chimico della Università di Palermo. Settembre 1881.

---

#### Sugli acidi

#### **benzilossifenil- e parametilbenzilossifenilacetici**

**del Prof. G. MAZZARA**

---

Heintz (1) nel suo lavoro sopra due nuove serie di acidi organici disse che gli alcoli della serie metilica e fenilica agendo sopra l'acido monocloracetico producono dei derivati dell'acido ossiacetico. Più tardi Fritzsche (2) per giustificare l'asserzione di Heintz

(1) Pogg. Ann. 109. 480.

(2) Journal für prakt. Chem. [2] 10, 34, 26, 267.

preparò l'acido ossifenilacetico per l'azione del fenato sodico sul monocloracetato sodico. Giacosa (1) in seguito studiò l'azione dell'acido monocloracetico sull'acido pirogallico e preparò l'acido pirogallotriglicolico. Ulteriormente Saarbach (2) fece agire il fenol, l'eugenol, il timol e l'orcina sull'acido monocloracetico e il fenol sull'acido monocloropropionico. Dopo siffatte ricerche credetti opportuno di estendere questo studio sul fenol e sul cresol benzilati. Sebbene le mie esperienze si sieno rivolte non solo sull'azione dell'acido monocloracetico, ma anche su quella di altri acidi alogeni sostituiti, tuttavia per ora dò i risultati avuti coll'acido monocloroacetico, riserbandomi in seguito di fare conoscere le esperienze che ho in corso.

### *Acido benzilossifenilacetico*

Per la preparazione di quest'acido furono riscaldati a bagno maria gr. 12 di fenol benzilato perfettamente puro e gr. 7 di acido monocloracetico sino a fusione ed al miscuglio furono aggiunti circa gr. 50 di una soluzione di potassa caustica della densità 1,35. Man mano che si versa la soluzione di potassa la temperatura si eleva, il liquido si colora in rosso ed in alcuni punti in bleu e si separa un precipitato che si discioglie completamente dopo che è stata aggiunta tutta la soluzione di potassa. Prolungando il riscaldamento per un certo tempo la soluzione incomincia ad intorbidarsi separando uno strato oleoso come anche dei cristalli.

Dopo il raffreddamento il prodotto della reazione si diluisce con un po' d'acqua, nella quale si scioglie completamente, si acidifica con acido cloridrico e reso alcalino con una soluzione concentrata di carbonato ammonico si fa digerire a bagno maria. L'eccesso di fenol che non prese parte alla reazione, dopo il raffreddamento si deposita allo stato cristallizzato, e si separa dal liquido alcalino per filtrazione. Il filtrato acidificato con acido cloridrico diede un precipitato bianco cristallino. Il quale venne gettato sopra un filtro, lavato e disseccato fra carta.

Sul fenol benzilato inalterato venne ripetuta l'azione dell'acido monocloracetico impiegando un eccesso di quest'ultimo.

La quantità di acido che si ottiene in ciascuna operazione è assai scarsa. Essa non ascende a più di  $\frac{1}{2}$  grammo. Impiegando un eccesso di acido cloroacetico si ottiene un maggior rendimento.

(1) Journal für prakt. Chem. [2] 19, 396.

(2) Journal für prakt. Chem. 21, 151.

Per purificare l'acido l'ho cristallizzato due volte dall'alcool acquoso, nel quale è poco solubile. Si ottiene così, dopo il raffreddamento, cristallizzato in piccoli aghetti, perfettamente bianchi, incolori ed inodori. Asciugati nel vuoto sopra l'acido solforico fondono a 100°. Sono assai solubili nell'alcool concentrato e nell'etere; poco solubili nell'acqua, specialmente a freddo.

All'analisi hanno dato i seguenti risultati :

Gr. 0,2681 di sostanza diedero gr. 0,1434 di acqua e gr.0,7281 di acido carbonico.

Vale a dire in rapporti centesimali :

Carbonio	74,10
Idrogeno	5,93

La teoria per la formola dell'acido benzilfenolglicolico



richiede :

Carbonio	74,38
Idrogeno	5,78

#### *Acido parametilbenzilossifenilacetico*

Quest'acido è stato preparato seguendo il metodo indicato nella preparazione del benzilfenolglicolico. Anche in questo caso il rendimento dell'acido è assai scarso, anzi può dirsi minore di quello del precedente. Per separare il cresol inalterato dalla soluzione alcalina in cui trovasi sciolto l'acido, ho trattato il tutto con etere e separato lo strato eterico, che scioglie il cresol, per mezzo di un imbuto a chiavetta.

La soluzione alcalina liberata dall'etere sciolto col riscaldamento e trattata dopo raffreddamento con acido idroclorico ha fornito un precipitato bianco cristallino, il quale è stato separato dal liquido, lavato ed asciugato fra carta.

Per purificare questo precipitato l'ho cristallizzato dall'alcool acquoso. Ho ottenuto così dei mammelloni formati da piccoli aghetti, perfettamente bianchi, insapori ed inodori. Disseccati nel vuoto fondono da 109 a 111°. Anche quest'acido è solubile assai nell'etere e nell'alcool concentrato.

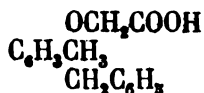
All'analisi ho avuto i seguenti risultati :

Gr. 0,2415 di sostanza diedero gr. 0,1414 di acqua e gr. 0,6674 di anidride carbonica.

Traducendo questi risultati in rapporti centesimali si ha :

Carbonio	75,43
Idrogeno	6,50

La teoria per l'acido benzilcresolglycolico :



richiede :

Carbonio	75,00
Idrogeno	6,25

Degli acidi benzilfenolglycolico e benzilcresolglycolico ho preparato i sali baritici sciogliendo gli acidi nell'alcool e facendo bollire le soluzioni con acqua di barite ed eliminando l'eccesso di barite con una corrente di anidride carbonica. Concentrando le soluzioni si sono depositati i sali in laminette bianche. Ambidue i sali sembrano non contenere acqua di cristallizzazione, giacchè riscaldati a 130°, 140° in una corrente di aria secca non hanno perduto di peso. Però la piccola quantità di essi e soprattutto quella del sale dell'ultimo acido non mi ha permesso di poterli analizzare allo stato puro.

Non posso chiudere questa comunicazione senza rendere infinite grazie all'illustre Prof. Paternò per avermi gentilmente permesso di lavorare nel suo laboratorio e provveduto dell'occorrente per tali ricerche.

Laboratorio chimico della Università di Palermo. Settembre 1881.

### **Etilnaftalina e alcuni suoi derivati**

**di G. MARCHETTI.**

Continuando lo studio dell'idrocarburo, che ottenni (1) per azione del cloruro etilico sulla naftalina in presenza di cloruro alluminico, ha potuto constatare che essa è, quasi in totalità, una etilnaftalina

(1) Gazz. chim. XI, 265.

con un po' di naftalina e tracce di prodotti non definiti. Dal che conchiudo che la reazione di C. Friedel e F. M. Crafts, applicata alla naftalina, serve bene alla preparazione di una etilnaftalina.

Per separare l'etilnaftalina dal prodotto greggio, descritto nella nota precedente (1) ho raccolto, per ripetute distillazioni, la porzione che bolle tra 245 e 260°; aggiungo a :

10 p. di questo liquido  
15 » di acido picrico sciolto  
100 » di alcole bollente

e ottengo una soluzione giallo rossastra che per raffreddamento dà dei cristalli che sono in massima parte di picrato di naftalina. Separo questi poi raffreddo maggiormente il liquido e ho la seconda frazione di picrato che fonde a temperatura vicina a 71° e così la terza. Ottengo per tal modo una certa quantità di picrato fusibile verso 71° la sciolgo nell'alcole e la faccio nuovamente cristallizzare raccogliendo frazionatamente i cristalli che si formano; ho frazioni fusibili alla stessa temperatura e da ciò arguisco che questo picrato non è una mescolanza.

Lo stempero nell'acqua, poi aggiungo ammoniacca e ripristino l'idrocarburo che lavo, asciugo e distillo.

L'etilnaftalina così ottenuta è un liquido limpido, perfettamente incolore, che bolle a 251°; il suo peso specifico a 0° risulta dalla seguente determinazione fatta colla boccetta Regnault :

Peso dell'etilnaftalina . . . . .	gr. 4,6105
id. dell'acqua distillata . . . . .	» 4,5748
Peso specifico dell'idrocarburo riferito all'acqua distillata a 0° . . . . .	» 1,0078

La sua composizione centesimale e densità di vapore (2) è data da quanto segue:

I. gr. 0,352 di sostanza diedero gr. 0,245 di H<sub>2</sub>O e gr. 1,195 di CO<sub>2</sub>.

II. g. 0,247 di sostanza diedero gr. 0,1715 di H<sub>2</sub>O e gr. 0,8345 di CO<sub>2</sub>.

(1) Loco sopra citato.

(2) Determinata col metodo di Meyer modificato da Valente. Gazzetta chimica XI, 193.



gr. 0,0215 di sostanza spostarono aria cc. 4,4

$$t = 20^{\circ} \quad A = 768$$

	per cento		teoria per
	I	II	$C_{10}H_7-C_2H_5$
H =	7,73	7,71	92,31
C =	92,23	92,13	5,40
		Densità 5,38	5,40

Questa etilnaftalina con acido picrico forma una combinazione assai somigliante a quella che fa la naftalina, ma nell'alcole è più solubile di quest'ultima e fonde a  $71^{\circ}$ .

Ottingo il solfoacido di etilnaftalina scaldando questa per 12 ore a  $70-80^{\circ}$ , col doppio del suo peso di acido solforico e agitando di frequente: l'idrocarburo si scioglie completamente nell'acido solforico e forma un liquido un po' scuro, ma perfettamente limpido, il quale versato adagio nell'acqua vi si scioglie intieramente.

Allo scopo di vedere se anche l'etilnaftalina dava come la naftalina due solfacidi ho pensato di valermi dei solfonati di piombo che tanto bene si prestano alla separazione dei due naftilsolfonati (1); perciò ho saturato il liquido sopradetto con carbonato di piombo, poi l'ho fatto bollire e filtrato a caldo, trattato il residuo con nuova acqua bollente e così fino a che si scioglieva qualcosa; man mano che la prima parte della soluzione si raffredda si vedono formare nel liquido delle squamette cristalline incolori, molto leggere, le raccolgo per filtrazione, lavo, asciugo e faccio le seguenti determinazioni che dimostrano trattarsi di un naftiletilsolfonato di piombo.

I. gr. 0,2543 di sostanza diedero gr. 0,1133 di solfato di piombo che contiene Pb gr. 0,0774.

II. gr. 0,181 di sostanza diedero gr. 0,081 di solfato di piombo che contiene Pb gr. 0,0553.

	per cento	teoria per
	I	II
Pb	30,44	30,57
		$(C_{10}H_5-C_2H_5-SO_3)_2 Pb$
		30,57

Ho concentrato il liquido, da cui si sono separati i cristalli del sale analizzato, fino a volume di circa mezzo litro, poi fatto raffreddare.

(1) Schaeffer, Ann. der Chemie und Pharm. CLII. 279.

dare, filtrato per raccogliere uno scarso precipitato amorfo che si era formato, e che chiamo seconda frazione di solfonato, quindi l'ho evaporato a secco a bagno maria, poi asciugato nel vuoto. Di tutte e tre queste frazioni di solfonati ho fatto fusioni con idrato potassico e ho avuto dalle due prime frazioni un naftolo solido, dalla terza frazione invece un olio scuro denso che mediante ripetute distillazioni a pressione di 170 mm. passa fra 220 e 225° come olio incolore e denso. Di questo liquido oleoso, che per ora non ho potuto riconoscere, mi propongo di prepararne in maggior quantità e poi farne studio accurato tentando anche di ottenere qualche derivato, ma intanto credo poter affermare che l'etilnaftalina da me preparata dà un solo etilnaftolo solido perchè tanto la prima quanto la seconda frazione di solfonato hanno dato un prodotto di aspetto identico e dello stesso punto di fusione.

Per preparare l'etilnaftolo dal solfonato di piombo verso questi, poco a poco, in sei parti di idrato potassico fuso, ma non molto caldo, e agito continuamente; ho così una pasta omogenea che faccio raffreddare poi sciolgo in acqua, rendo acida la soluzione mediante acido solforico diluito, scaldo per scacciare l'anidride solforosa, quindi raffreddo di nuovo ed esaurisco con etere tanto il liquido che il precipitato. L'etere per evaporazione lascia una sostanza solida bruna, dalla quale per cristallizzazioni dall'alcoole molto acquoso ottengo l'etilnaftololo.

L'etilnaftolo così ottenuto si presenta in pagliette bianche argentine; è insolubile nell'acqua fredda, pochissimo solubile nell'acqua bollente, solubilissimo nell'alcoole e nell'etere; fonde a 98°, a 87° si solidifica per fondere di nuovo a 98°; dall'analisi ha avuto i seguenti numeri:

I. gr. 0,412 di sostanza diedero  $H_2O$  gr. 0,071,  $CO_2$  gr. 0,343.

II. gr. 0,3155 di sostanza diedero  $H_2O$  gr. 0,198,  $CO_2$  gr. 0,9657.

	per cento		teoria per
	I	II	$C_{10}H_6(OH)C_2H_5$
H=	7,04	6,97	6,97
C=	83,51	83,47	83,72

Roma, Istituto chimico, settembre 1881.

**Sopra talune alterazioni del succo di limone  
e sulla determinazione del titolo commerciale  
di questo prodotto;**

**nota di I. MACAGNO.**

---

Parecchi campioni di succo di limone, che vennero analizzati da questa Stazione Agraria nella decorsa stagione primaverile per conto di commercianti di questa città, e le frequenti e facili discordanze che si osservano nei risultati delle analisi fatte da differenti analizzatori su questo prezioso ed importante prodotto, mi hanno indotto ad istituire alcune ricerche allo scopo di ricercarne la causa.

La determinazione del titolo commerciale di questo prodotto, preso sia allo stato naturale che concentrato, si fa d'ordinario colla soluzione normale di soda operando su conveniente volume di liquido e calcolando l'acidità come acido citrico; un c.c. di soluzione normale corrisponde a gr. 0,07 di acido citrico cristallizzato ( $C_6H_7O_8 + H_2O$ ), il cui equivalente è 210. Nel succo di un frutto, specialmente se alterato dalla fermentazione che con facilità subisce, possono esistere altri acidi per cui i risultati non rappresentano in generale la vera quantità di acido citrico. Per ottenere risultati più sicuri serve assai meglio il metodo proposto da Warrington (1), il quale consiste nell'isolare l'acido in questione allo stato di citrato calcareo. Si neutralizza prima il succo con soda, lo si porta all'ebollizione e vi si aggiunge cloruro di calcio; il citrato precipita allora sotto forma cristallina ed è quasi insolubile nell'acqua calda. Si filtra in fretta, si raccolgono le acque di lavatura, si concentrano a bagno maria e se danno ancora precipitato si getta ancora il tutto sul filtro, che deve essere lavato rapidamente con poca acqua calda. Per queste operazioni è indispensabile la filtrazione rapida mediante la rarefazione dell'aria e con un po' di pratica e le dovute cautele si hanno buoni risultati (2). Scientificamente

(1) *Journal of the Chemical Society*. Ottobre 1881.

(2) Tanto per l'uno come per l'altro processo, bisogna far precedere la ricerca degli acidi possibilmente aggiunti per sofisticazione. Gli acidi solforico e cloridrico si adoperavano una volta, ma ora non più, perchè troppo facili a svelare. Si incontra abbastanza frequentemente l'acido ni-

questo processo non va scevro di obiezioni possibili, ma per i bisogni dell'industria è sufficiente ed opportuno; giacchè il succo di limone serve appunto a produrre citrato di calce per poi trarne l'acido citrico e nessun processo può meglio di questo dare un risultato che rappresenti quello che in pratica si può ottenere. D'altra parte gli acidi estranei che esistono specialmente nel succo concentrato (agro cotto), e dei quali mi occuperò qui appresso, danno colla calce sali solubili.

Ciò premesso ecco alcune cifre rappresentanti l'acidità di taluni succhi che mi capitavano per le mani e la effettiva quantità d'acido citrico, determinato col processo Warrington :

	Per cento		Ac. citrico sopra 100 di acidità
	Acidità	Ac. citrico	
1. Succo naturale fresco (agro crudo)	4,82	4,79	99,4
2. id un po' fermentato	4,49	4,27	95,1
3. Succo concentrato (agro cotto)	35,35	36,45	103,1
4. id. id.	40,25	35,90	89,2
5. id. id.	37,94	39,70	105,1

L'acidità è valutata in acido citrico. Sembreranno quindi molto strane le differenze che presentano i due processi di dosamento, differenze che in commercio assumono una grande importanza (1) e di cui credo sia interessante il conoscere la causa.

trico nel succo concentrato; bisogna allora distillare un po' del liquido sospetto e ricercare il detto acido nel distillato. Anche l'acido ossalico si trova qualche volta; non sempre però venne espressamente introdotto, spesso è effetto dell'azione dell'acido nitrico durante la concentrazione a fuoco nudo del succo medesimo sofisticato.

(1) Siccome il commercio di questo prodotto si fa quasi esclusivamente coll'Inghilterra, si vuole dai negozianti il risultato dell'analisi in misura inglese, cioè in *oncie per gallone*: le oncie sono la base del conteggio. Un succo normale concentrato deve contenere 64 oncie per gallone di acido citrico nominale anidro, ossia oncie 66,87 di acido cristallizzato.

Per giudicare dell'importanza commerciale che hanno le discrepanze

Nel succo naturale fresco l'acido citrico è in quantità un poco minore di quanto risulta dall'acidità totale e questa differenza pare che cresca quando esso ha subito fermentazione (V. N° 1 e 2). Ciò era ben facile a prevedersi sia perchè si sa che debbono sussistere altri acidi oltre il critico, sia perchè colla fermentazione molti acidi sappiamo che si trasformano.

Ma un fatto più singolare è quello presentato dai campioni 3 e 5, i quali posseggono acido citrico in quantità superiore all'acidità totale. Ciò dimostra che il succo concentrato può contenere dei citrati solubili, i quali necessariamente non accrescono l'acidità mentre precipitano quando si aggiunge cloruro di calcio.

Mi sono convinto dell'esistenza di acidi combinati in questi prodotti anche in un altro modo. Determinata l'acidità *h* di una porzione di succo neutralizzando con potassa o soda normale, ho evaporato a secchezza il liquido neutro così ottenuto ed incenerito il residuo; se il titolo alcalimetrico della cenere non corrisponde ad *h* ma lo supera, ciò indica che esistono acidi combinati; e ciò mi accadde di verificare nei campioni 3 e 5 nonchè in altri molti.

Il succo naturale n. 2, che ha subito fermentazione, addimosta contenere una quantità considerevole di acidi estranei, circa il 5 p. % dell'acidità totale: così pure il succo concentrato n. 4 ne contiene più del 10 p. %. Questo mi lasciò supporre che la fermentazione fosse la causa di formazione di simili acidi a spese del citrico e che il campione n. 4 fosse proveniente dalla concentrazione di un succo fermentato. Trattai con etere questo succo concentrato e ne ricavai in seguito per evaporazione un liquido oleoso e molto acido; l'acido citrico è quasi insolubile in questo solvente, diffatti una porzione di detto liquido neutralizzata e trattata con cloruro calcico forma un debolissimo precipitato di citrato, e forse la presenza di qualche traccia d'acido aconitico può aver

sopra esposte, ecco i risultati in misura inglese, considerando l'acido come cristallizzato:

	Acidità	Ac. citrico
1. Succo naturale — oncie per gallone	7,71	7,66
2. id — " " "	7,18	6,83
3. Succo concentr. — " " "	56,56	58,32
4. id. — " " "	64,40	57,44
5. id. — " " "	60,70	63,52

Data la quantità d'ac. citrico p. %, si hanno le oncie per gallone moltiplicando per 16 la quantità d'acido contenuta in 10 cent. cubi di succo.

contribuito a produrre questo sale insolubile. Quanto alla natura degli altri acidi che compongono questo liquido estratto coll'etere, ecco quanto ho potuto verificare.

Esso comincia a bollire a  $120^{\circ}$  ed il liquido primo che distilla dà le reazioni dell'acido acetico; le ultime porzioni passano a  $139^{\circ}$ . È in parte solubile nell'acqua, in parte no, e rimangono in sospensione delle bollicine oleose. I sali di calcio, bario e piombo sono solubili nell'acqua. Quello di bario essiccato accuratamente contiene 51, 22 per cento di *Ba*. Sembra adunque che si tratti d'un miscuglio di acido acetico e propionico, o di qualche omologo (1). Per ulteriori indagini mi sarebbe stata necessaria maggior quantità di materia; ma d'altro lato queste non avrebbero importanza per lo scopo di questo lavoro.

Nella supposizione che questi acidi grassi fossero originati da speciali trasformazioni dell'acido citrico durante il processo di fermentazione del succo fresco, ho tentata la seguente prova.

Il 18 Maggio vennero sottoposti a conveniente pressione dei limoni così detti *di scarto* che servono a produrre il succo in questione. Circa 15 litri di questo liquido vennero abbandonati a se in due ampi palloni con conveniente contatto d'aria. Entro poche ore si sviluppò la fermentazione alcoolica che proseguì per 12 giorni. La densità del succo fresco era in principio 1,031 (ossia  $4^{\circ},5$  Beaumè) e si ridusse sul fine della fermentazione a 1,025 ( $3^{\circ},5$  B.) Ecco ora i risultati delle determinazioni analitiche fatte sul detto succo, sia prima che dopo la fermentazione alcoolica:

	Per cento	
	Succo fresco	Succo fermentato
Acidi grassi, separati per distillazione fra $120^{\circ}$ e $138^{\circ}$	0,09	0,34
Acidità del succo (in ac. citrico)	4,69	4,70
Acido citrico cristall:	4,67	4,66
Acidi combinati, valutati pure come acido citrico	0,21	0,23
Densità	1,031	1,025

(1) L'acetato di barite contiene 53, 73 p. % di bario ed il propionato 48, 41—L'ac. acetico bolle a  $119^{\circ}$ , il propionico a  $140^{\circ}$ .

Appare da queste cifre come la fermentazione alcoolica non produca perdita alcuna nè di acidità nè di acido citrico; havvi però una leggiera produzione di acidi grassi. Però le cose cambiano allorchè si lascia ulteriormente abbandonato a se stesso il succo di limone. Terminata la fermentazione alcoolica dopo qualche giorno alla superficie del liquido cominciano a raccogliersi dei fermenti speciali di apparenza simile a quella del *mycoderma-vini*; a poco a poco lo strato di questi va aumentando di spessore ed allora comincia a diminuire l'acidità del sugo e la diminuzione si rende ancora più sensibile allorchè si arriva a constatare nella parte superiore di detto strato l'esistenza di numerosi *bacterii*, frutto forse della decomposizione del fermento medesimo.

Ecco infatti i risultati di una serie di saggi fatti poco a poco con conveniente intervallo, i quali dimostrano come procede la diminuzione dell'acidità:

Data	Acidità in			
	ac. citrico	Ac. citrico effettivo	Ac. citrico su 100 d'ac.	Ac. estraneo su 100 d'ac.
18 Mag. — Sugo fresco di limone	4,69	4,67	99,57	0,43
30 id. — id. fermentato	4,70	4,66	99,33	0,67
10 Giug. — Comincia a fermarsi il fermento superiore	4,58	4,41	96,29	3,71
15 id. — Detto fermento ben svi- luppato e <i>bacterii</i>	4,48	4,29	95,75	4,25
15 Lug. — id. molti <i>bacterii</i>	4,21	3,98	94,53	5,47
25 id. — id. id.	4,08	3,80	93,13	6,87
5 Ag. — id. id.	4,06	3,78	93,07	6,93
10 id. — id. id.	3,91	3,61	92,32	7,68

Da queste cifre risulta chiaramente come la fermentazione può solo essere causa di perdita di acidità ed anche di perdita d'acido citrico allorchè il succo rimanendo di troppo abbandonato a se, subentra un processo fermentativo di natura differente dalla fermentazione alcoolica. Ed allora si osserva che la proporzione dell'acido estraneo sul totale dell'acidità va crescendo notevolmente.

Che la fermentazione alcoolica per se stessa non possa produrre perdita d'acido citrico, è un fatto già sancito dalla pratica di talune fabbriche, che lavorano il succo naturale e che lo lasciano chiarificare mediante fermentazione prima di trattarlo colla calce

a caldo (1) Ciò non ostante attualmente in commercio, allorché si spedisce agro crudo, si fa il contratto sulla sua densità e si pretende che questa rimanga costante fino a viaggio finito, cioè fino alla consegna. È una condizione irragionevole giacché in vasi ben chiusi, se il succo viene imbarcato ben fresco, non può altro succedere fuorché una fermentazione alcoolica incompleta, pienamente innocua e senza conseguenze per l'acido critico (2). Diverso invece sarebbe il caso se si spedisse succo già fermentato.

Quando invece alla fermentazione alcoolica subentra quell'altra meno energica, ma che produce una perdita d'acidità, allora si ha una proporzione sempre maggiore di acidi estranei, e se un simile succo viene concentrato si comprenderà facilmente come il prodotto che si ottiene possa presentare un'acidità di molto superiore al contenuto d'acido citrico, come abbiamo visto succedere ripetutamente nei campioni del commercio.

Anche quando si fabbrica il succo comprimendo limoni un po' fradici ed ammuffiti, ciò può succedere, quando cioè si comprimono quei frutti, che rimangono sul terreno umido per qualche giorno dopo essere caduti dall'albero. Mi sono procurato due limoni in simile stato, fattone il succo, trovai che esso conteneva:

Acido totale	4,32
Acido citrico effettivo	3,90
Perciò su 100 d'acidità, ac. citrico	90,27

vale a dire quasi il 10 p. % di acidità dovuta ad acidi estranei.

Questi fatti parmi dimostrino ad evidenza come le differenti quantità di acido estraneo che si incontrano nei succhi concentrati del commercio siano da ascriversi alla condizione speciale dei succhi freschi che si concentrano o dei frutti da cui questi si traggono. Nè si può supporre che la prolungata ebollizione che ha luogo durante la concentrazione a fuoco diretto possa scacciare detti acidi, poichè abbiamo veduto che essi distillano fra 120° e 138°, mentre il succo concentrato non bolle mai a temperatura superiore a 101°-102°.

(1) — Watt. — Dictionary of Chemistry — Vol. I, pag. 994.

(2) Solforando fortemente le botti prima di caricarle di sugo (come si opera in enologia) si arriva ad impedire la fermentazione per lunghi viaggi.



Quanto procede darebbe adunque ragione della differenza in più che presenta l'acidità totale rispetto all'acido citrico; ora rimane a vedere quali circostanze possono promuovere la formazione dei citrati tanto da rendere il titolo in acido citrico superiore all'acidità.

Lo stesso succo che ha servito a fare le precedenti prove venne concentrato in parte ancora fresco, in parte già fermentato. Ecco i risultati delle analisi fatte sui prodotti ottenuti, riducendo di  $\frac{1}{40}$  il volume del liquido primitivo; le acidità sono tutte valutate in acido citrico:

	Succo naturale fresco concentrato a bagno maria—a fuoco nudo	
Acidi grassi ( $120^{\circ}$ - $138^{\circ}$ ) p. %	0,83	0,81
Acidità totale	46,89	43,29
Acido citrico	46,67	42,56

Vale a dire che notevole differenza esiste fra i due diversi modi di concentrazione. A bagno maria tanto l'acidità come l'acido citrico hanno subito un aumento del decuplo di quanto prima esisteva; a fuoco nudo fuvvi una perdita invece del 7,8 p. % dell'acidità totale e del 8,8 p. % dell'acido citrico, sicchè l'acidità totale viene ad aumentare di molto rispetto all'acido citrico reale (1).

Un'altra porzione dello stesso succo, concentrato allo stesso modo dopo terminata la fermentazione alcoolica, diede questi risultati:

	Succo fermentato e concentrato a fuoco nudo	
Acidi grassi ( $120^{\circ}$ - $138^{\circ}$ )	2,04	p. %
Acidità totale	41,84	,
Acido citrico totale	44,20	,
Acidi combinati	4,30	,

Unitamente al fenomeno di una perdita d'acido citrico per effetto del fuoco nudo, vediamo succedere la formazione di citrati neu-

(1) Sarebbe desiderabile che nella pratica si sostituisse il bagno maria al fuoco diretto nella concentrazione, che si fa ad un dipresso fino ad  $\frac{1}{10}$  del primitivo volume. La perdita non è indifferente, giacchè a bagno maria si sarebbe ottenuto nel caso che precede un agro cotto ad oncie 74, 56 per gallone, mentre che a fuoco nudo si sarebbe avuto un titolo assai minore di sole 68 oncie.

tri, tanto da avere un titolo d'acido citrico superiore a quello dell'acidità. E che il 4,30 trovato di acido combinato sia in gran parte un citrato, si riconosce facilmente dal seguente calcolo :

deduciamo dall' ac. citrico totale	44,20
questa porzione combinata	<u>4,30</u>
ci resterà	39,90
a cui aggiungendo gli acidi grassi	<u>2,04</u>
risulta pressocchè l'acidità totale	<u><u>41,94</u></u>

Vale a dire la concentrazione a fuoco nudo favorisce in certi casi la formazione di citrati, mentre che gli acidi che bollono fra 120° e 138° restano nel succo concentrato.

La conclusione di tutto quanto precede è che il sistema ordinario d'analisi dei succhi di limone, basato sull'acidimetria, conduce a risultati generalmente erronei tanto in più come in meno rispetto alla vera quantità d'acido citrico. Le differenze non sono trascurabili, anzi raggiungono qualche volta cifre notevolissime di non poca importanza per il commercio di simili prodotti. La causa di tali differenze sta, oltrechè nell'epoca del raccolto e nella qualità dei frutti, in certe alterazioni che i succhi od i frutti stessi possono aver subito, nonchè nel sistema ordinariamente adottato per la concentrazione.

La fermentazione alcoolica del succo naturale fresco non è causa di perdita d'acido citrico, ed anzi è un mezzo utile per ottenere la precipitazione di molte sostanze estranee.

R. Stazione Sperimentale Agraria di Palermo, Agosto 1881.

## Acidi amidati a radicali alcoolici bivalenti;

di UGO SCHIFF.

---

Non mi è conosciuta che una breve notizia di P. Griess intorno all'introduzione di radicali alcoolici bivalenti negli acidi amidati. Nel *Berichte* di 1872 p. 1043 egli osserva incidentalmente, che il bibromuro d'etilene agisce sull'acido amidobenzoico. Facilmente possono essere ottenuti degli acidi amidati in cui l'idrogeno dell'amide è sostituito da un radicale bivalente, quando si adopra la reazione delle aldeidi. Le ricerche qui in seguito comunicate muovono dai composti dell'elicina cogli acidi amidati aromatici (*Gazz. ch.* 1880 p. 470). Quando questi composti vengono scaldati coll'acido cloridrico allungato, allora essi si sdoppiano in glucosio, salicilaldeide ed in cloridrato del relativo acido amidato. Ma quando quei composti in soluzione acquosa ed a 40-45° si sottopongono all'azione dell'emulsina sgrassata, allora si separa soltanto il glucosio.

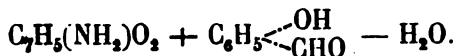
Facendo raffreddare dopo parecchie ore di azione in vase chiuso, allora si depone una sostanza alle volte gelatinosa alle volte granulosa, ma qualche volta anche bene cristallizzata in piccoli aghi gialli; questo composto scaldato coll'acido cloridrico, si sdoppia in salicilaldeide e cloridrato dell'acido amidato. È probabilmente qualche materia albuminoide o grassa, che in questo sdoppiamento impedisce alle volte la cristallizzazione. Si ottiene la medesima combinazione più facilmente e più pura, quando si fa agire la salicilaldeide direttamente sull'acido amidato. Convienne adoperare le soluzioni acquose non troppo concentrate. In ciò che segue descriverò sommariamente alcuni di questi composti ottenuti coll'acido meta-amidobenzoico.

Ad una soluzione acquosa dell'acido, che contiene dai 5 agli 8 per cento e che si scalda a circa 60° si aggiunge una soluzione calda di aldeide salicilica (1) e si fa raffreddare lentamente sotto

(1) Richiamo l'attenzione al fatto che l'aldeide salicilica preparata colla salicina può rinchiudere del *furfurol*. Un tale preparato mi diede dei composti colorati in rosso ed era appunto questa colorazione che mi aiutava a scoprire la natura dell'impurezza.

Il *furfurol* si trova più che altro nelle ultime acque, che passano

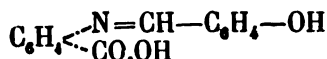
una campana. Il liquido si fa prima lattescente ed abbandona più tardi aggregati sferici di aghi giallastri risplendenti, che si colorano in giallo col disseccamento. Se le soluzioni dell'acido amidobenzoico sono alquanto concentrate e meno calde, l'aggiunta di salicilaldeide fa sì che dopo pochi minuti si rappiglino in una poltiglia di piccoli cristalli. Essi corrispondono alla composizione.



Ecco l'analisi di due preparati disseccati nel vuoto sopra acido solforico :

	trovato		calcolato
Carbonio	69,65	69,83	69,71
Idrogeno	4,64	4,66	4,57

Dietro la formola di costituzione :



il composto rappresenterebbe l'acido *ortoossibenzilenamidobenzoico*

Questo composto, come pure gli altri simili, sono talmente solubili nell'alcool e nella benzina, che questi solventi non possono servire per la cristallizzazione. Ciò che non cristallizza subito dalla soluzione acquosa, non può neppure essere ricavato mediante evaporazione, siccome sembra che la soluzione acquosa calda rinchiuda il composto in parte dissociato. Distillando si ricava quasi tutta l'aldeide salicilica nel primo sesto che passa. Si può ora liberamente evaporare altri quattro sestanti e se poi si aggiunge il primo distillato

dopo le acque cariche di gocce oleose, quando si continua a distillare facendosi sempre affondere nuove porzioni di acqua. Il furfurolo nasce senza dubbio dalla azione dell'acido solforico allungato sul glucosio o su di un suo derivato, che non è completamente bruciato dal miscuglio cromatico. Già una piccola quantità di quest'impurezza cagiona un colore rosso intenso dei derivati amidati.

Se poi questi ultimi vengono sciolti nell'acqua calda, allora il composto furfurolico fa nascere una piccola quantità di materia resinosa, che rende assai difficile la cristallizzazione. Ho perduto in questo modo una discreta quantità del composto sopra descritto e mi rammento che molti anni fa non poteva avere l'anilide salicilosa che colorata e mal cristallizzata, senza che allora avessi potuto scoprirne la ragione.

all' ultimo sesto rimasto e colla filtrazione separato da un poco di resina depostasi , allora , col raffreddamento si raggiunge un' altra cristallizzazione.

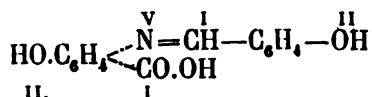
La soluzione acquosa del composto ha reazione debolmente acida; essa forma dei sali solubili cogli alcali. Questi sali si colorano e si scompongono durante l'evaporazione anche a temperatura media.

Il composto originale fonde a  $190^{\circ}$  in un liquido colore arancio, che si rappiglia cristallino col raffreddamento.

La salicilaldeide forma un composto simile coll' acido amidosalicilico (1,2,5). Si scioglie nell'acqua tiepida una porzione pesata del cloridrato dell'acido e si aggiunge la quantità corrispondente di salicilaldeide sciolta nella quantità calcolata di soda normale. Una gran parte del composto si separa fra poco in aghi incolori , che si colorano in giallo di cromo nel disseccamento all' aria. Si elimina il cloruro sodico frammisto mediante cristallizzazione dall' alcool assoluto. Un tale composto, rinchiudente ancora il  $\frac{1}{2}$  per c. di cenere, e tenendo conto di questa, diede all'analisi:

	trovato	calcolato
Carbonio	65,43	65,37
Idrogeno	4,47	4,30

La costituzione del composto è espressa nella formola :



fonde a  $245^{\circ}$  decomponendosi con sviluppo di gas.

Le aldeidi degli acidi grassi si comportano cogli acidi amidati aromatici come la salicilaldeide, ma i composti formantisi sono assai meno solubili nell'acqua ed è una osservazione inaspettata, che le aldeidi precipitano questi acidi quasi quantitativamente dalle loro soluzioni acquose alquanto concentrate.

Quando si mescolano le soluzioni acquose allungate di acido amidobenzoico e di aldeide acetica, allora il liquido s'intorbidisce dopo poco e nel corso di più ore si separa una sostanza bianca caseosa, che fra poco si colora in rossiccio e che non si fa distintamente cristallina neppure dopo essere stata conservata durante più mesi sotto il liquido medesimo.

Scaldandosi la soluzione di aldeide che rinchiude ancora poco

acido amidobenzoico, non si sprigiona molto vapore di aldeide ma principia subito la condensazione di essa e coll'evaporazione non si separa altro che resina d'aldeide.

Il composto ottenuto coll' acetaldeide è l' *acido etilidenamido-benzoico*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N=CH-CH_3 \\ \diagdown CO.OH \end{smallmatrix}$ .

	trovato	calcolato
Carbonio	66,1	66,2
Idrogeno	5,9	5,5

L'acido fonde già nell'acqua bollente, ma se l' ebollizione continua allora lentamente si sviluppa dell'acido carbonico e la sostanza si solidifica, si colora in rosso scarlato e fonde ora soltanto al di sopra di 200°. Esso consiste in parte in un composto di acido etilidenamidobenzoico coll'*etilidenanilina*  $C_6H_5-N=CH-CH_3$ , che ne nasce per eliminazione di gas carbonico, colla medesima base cioè ch'io ottenni molti anni fa direttamente coll'azione dell'aldeide sull'anilina (Giornale di scienze nat. di Palermo Vol. II). Questa base difatti forma dei sali intensamente rossi. La trasformazione del resto si opera assai lentamente, così che al principio non poteva osservare lo sviluppo del gas carbonico, che più tardi si rendeva manifesto dopo decomposizione più avanzata. Una misura per la lentezza della decomposizione nell'acqua bollente si ha ponendo mente al successivo aumento di carbonio e d'idrogeno.

L'acido etilidenamidobenzoico contiene :

	C	H
	66,2	5,5
Dopo 2 ore d'ebollizione	67,9	5,9
" 4 " "	69,6	6,05
" 7 " "	70,0	6,3
L'etilidenanilina contiene	80,6	7,6

Il composto rosso si scioglie anche nell'acido cloridrico con colore rosso ciliegia. Questa soluzione si presta alla separazione della base formata mediante il cloruro platinico. Precipitato in tre frazioni la porzione media dava

Platino 22,5 %

La formola  $(C_{10}H_{18}N_2)_3H_2PtCl_6$  esige 22,1 % di platino, se si mette  $Pt = 194,5$ .

*Acido isobutilenamidobenzoico.*

Preparato mediante soluzioni acquose allungate, il composto si depone in forma di fiocchi bianchi consistenti di piccoli aghi. Si scioglie negli alcali allungati senza decomposizione. Scaldandosi l'acido esso si altera colorandosi in rosso, di modo che il punto di fusione non può essere nettamente osservato. Si trova tra  $140$  e  $145^\circ$ , ma il composto principia e rammollirsi già sopra  $130^\circ$ . A  $190^\circ$  si ha decomposizione completa.

	C	H
Trovato coll'analisi	68,81	6,85
$C_6H_5 \begin{array}{l} \swarrow N=CH-CH \begin{array}{l} \swarrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{array} \\ \searrow CO\ OH \end{array}$ richiede	69,10	6,80

Una quantità pesata, sciolta nell'ammoniaca ed evaporata lentamente sopra la calce, aumenta appunto del peso di una molecola di ammoniaca. Questo sale disseccato poi sopra l'acido solforico per lungo tempo cede appunto la metà dell'ammoniaca. La soluzione del sale neutro precipita in bianco coi sali di bario e di magnesio, in verde chiaro coi sali di rame, in colore carne coi sali di nichelio, in bianco coi sali d'argento a dolce calore, con riduzione metallica a temperatura alquanto più elevata. Col cloruro ferrico nasce un sale ferrico bruno e fioccoso.

*Acido isoamilidenamidobenzoico.*

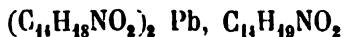
Ottenuto come il composto butilenico forma anche questo composto dei fiocchi cristallini bianchi che rammolliscono con decomposizione principiante già poco sopra  $100^\circ$ : il punto di fusione sembra trovarsi verso  $130^\circ$ , tuffandosi il tubicino nel bagno già preventivamente scaldato. Il composto anche più volte separato dalla sua soluzione alcoolica sponde un debole odore di valeraldeide:

	C	H
L'analisi dava	70,30	7,44
$C_6H_5 \begin{array}{l} \swarrow N=CH-CH_2-CH \begin{array}{l} \swarrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{array} \\ \searrow CO.OH \end{array}$ esige	70,24	7,31

Al di sopra del punto di fusione il composto, sviluppando gas carbonico, passa nella modificazione oleosa dell'amilidenanilina  $C_6H_5.N.CH.CH_2.CH<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$  che anni fa aveva ottenuto facendo agire l'anilina sulla valeraleide a  $100^\circ$ .

*Acido enantamidobenzoico.*

Formasi con riscaldamento quando si bagna con eccesso di enantol l'acido amidobenzoico finamente polverizzato. La reazione non è completa neppure scaldandosi durante più ore a  $100-120^\circ$ . Col raffreddamento cristallizza circa la quarta parte di acido non trasformato. Da questo si separa un liquido oleoso giallo, che si agita col bisolfito sodico per eliminare l'eccesso di enantol. Quindi si lava coll'acqua, si dissecca nel vuoto, si estrae coll' alcool assoluto e si evapora la soluzione alcoolica prima a bagno maria, poi nel vuoto. Rimane un liquido oleoso molto denso, che non cristallizza neppure dopo settimane. Si scioglie facilmente nell'ammoniaca e si ottiene una soluzione neutra del sale ammoniacale, se si elimina l'eccesso di ammoniaca lasciando stare per più giorni sopra l'acido solforico. A maggiore concentrazione a temperatura media, la soluzione si scinde in due strati. L'inferiore più denso è sale ammonico con poca acqua, il superiore è una soluzione acquosa concentrata del sale. Coll'aggiunta di acqua tutto si ridiscioglie di nuovo in un liquido omogeneo. La soluzione del sale ammoniacale precipita i sali metallici. Un sale piombico in tale modo ottenuto rinchiuse il  $24,4\%$  di piombo, ciò che s'accorda poco bene ma si approssima ad un sale



che esige il  $22,9\%$  di piombo. L'acido enantamidobenzoico non fu ottenuto in una forma atta all'analisi elementare.

*Acido benzilenamidobenzoico*

È singolare che appunto il derivato benzaldeidico dell'acido amidobenzoico si forma con una certa difficoltà e sempre in piccola quantità. Scaldandosi a  $100^\circ$  ed in tubo chiuso prima riempito di acido carbonico una soluzione alcoolica di acido amidobenzoico aggiunta di benzaldeide, allora una parte del composto cristallizza alle volte in bellissimi aghi lunghi, che sempre scomparivano prolungando



il riscaldamento. Nella evaporazione della soluzione alcoolica si separa molto acido non trasformato, un poco di un corpo resinoso e quindi piccoli aghi bianchi, che mediante etere si liberano della resina. Questi aghi scaldati coll'acido cloridrico si sdoppiano in benzaldeide ed in cloridrato amidobenzoico. Ho preparato questo composto più volte e ho cercato di purificarlo in differenti modi, senza che poi l'analisi mi avesse dato valori soddisfacenti. Pare che si forma nel tempo stesso un'altro composto che aderisce con tenacità al primo. Intendo provare se il bicloruro  $C_6H_5.CHCl_2$  fornisce forse migliori risultati.

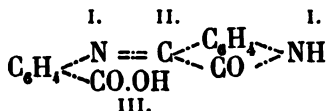
### Acido isatamidobenzoico

L'acetone ordinario non agisce direttamente sull'acido amidobenzoico, ma vi agisce l'isatina mediante l'aggruppamento acetonic contenutovi. Parti eguali di acido e di isatina si sciolgono separatamente in poco alcool forte e caldo, si uniscono le due soluzioni e si fa bollire la miscela in un vaso munito di apparato a riflusso. Dopo appena mezz'ora si formano alcuni cristalli. Bisogna ora spegnere la fiamma e fare raffreddare lentamente sotto una campana. Risulta una rendita quasi quantitativa di cristalli gialli duri, insolubili nell'acqua, solubili nell'alcool bollente. Quando non si spegne la fiamma in tempo, allora la cristallizzazione segue in fretta e si ottiene una polvere cristallina. Il composto corrisponde a



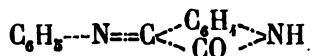
	trovato	calcolato
Carbonio	67,65	67,67
Idrogeno	4,01	3,76

I due gruppi CO dell'isatina  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$  non hanno funzione chimica eguale; la funzione acetonica spetta a quel gruppo, che dai due lati si ammette legato al carbonio e perciò la formola di costituzione del composto amidobenzoico sarà



essa rappresenta cioè un acido imido amidato.

Fonde a 251-253° con decomposizione. Il prodotto principale di questa è la fenilimesatina



che Laurent preparava coll'azione dell'anilina sull'isatina.

Una reazione colorata particolare mostrano quelli dei derivati sopra descritti, che rinchiudono un residuo di un' aldeide della serie grassa. Mettendosi una traccia di quei composti in acido nitrico concentrato colorato in giallo mediante assai poco bicromato potassico, si osserva una bella colorazione porpora, che dopo poco sparisce. Il derivato valerico dava la reazione più intensa degli altri composti. Il composto enantico la dà applicandosi il sale ammonico. Coi composti salicilico, benzoico ed isatinico la reazione non poteva essere osservata.

Fanno parte della serie di questi composti anche i derivati furfurolici degli acidi amidati; questi composti di magnifico ed inteso colore rosso sono stati descritti in questa Gazzetta 1880 p. 60. Quanto alla composizione i composti furforolici si distinguono da quelli qui descritti in quanto ch'essi si formano senza eliminazione di acqua. Anche il cloral si combina direttamente coll'acido amidobenzoico in un composto cristallizzato, solubile nell'acqua e nell'alcool.

L'acido amidocuminico (dall'essenza) si comporta colle aldeide come l'amidobenzoico. I relativi composti sono meno alterabili all'aria umida.

Nessun composto analogo poteva essere raggiunto colla glicocolle, la leucina, la tirosina e l'asparagina, quando vi si fecero agire le aldeidi direttamente e senza fare intervenire un disidratante.

L'ioduro d'etile pare unirsi direttamente col composto etilidenico e con quello butilenico. Finora non sono riuscito a preparare quei composti in una forma adatta all'analisi. Mi riservo di tornare sopra questo concetto, se intanto la lacuna non viene riempita da altri. Lo scopo sarebbe la preparazione di composti paragonabili alle betaine.

Resultati interessanti promettono i relativi derivati dell'acido ortoamidobenzoico, di cui sino ad ora non aveva in mano che piccola quantità del composto butilenico, il quale, distillato colla polvere di zinco, dà delle gocce oleose che sviluppano un inteso odore di chinolina. Una chiusura della catena non sarebbe in questo caso improbabile e tornerò più tardi sopra questo concetto e sopra qualche altro che intimamente vi si collega.

Firenze. Istituto di studj superiori.

**Intorno ad aldeidosolfiti di amine e di acidi amidati,**

**di UGO SCHIFF.**

---

Negli Annali di Liebig del 1866 (140 p. 127 e 144 p. 45) richiamava l'attenzione al fatto, che i solfiti ed anidrosolfiti delle monamine primarie, benchè facilmente decomponibili per loro soli, possono formare dei composti più stabili colle aldeidi, che anche l'isatina possa fare parte di questi composti e che gli isatosolfiti di Laurent non siano nient' altro che i primi esempj di una classe di composti, poi da altri più ampiamente studiati.

I solfiti degli acidi amidati si decompongono con ancora molto maggiore facilità, ma si riesce anche in questo caso ad ottenere composti relativamente più stabili colle aldeidi e cogli acetoni all'incirca come molti cloridrati per se instabili. acquistano stabilità nella loro unione col cloruro platinico. Se in quei composti si introduce una ossialdeide, che possiede proprietà di acido debole, allora si può con questo mezzo concatenare tre acidi deboli in un composto di funzione perfettamente neutra.

Le aldeidi vengono sciolte abbondantemente e con riscaldamento se si agitano con soluzioni acquose di acidi amidati sature di gas solforoso. Gli aldeidosolfiti delle basi alcaline e delle amine sono per lo più poco solubili nell' acqua; quelli invece degli acidi amidati vi sono solubilissimi. Le soluzioni concentrate a temperatura ordinaria nello essiccatore sono dei liquidi sciropposi incolori, nei quali a poco a poco si formano alcuni centri cristallini e partendo da quest'ultimi tutta la massa si rappiglia lentamente in massa cristallina. Questa si ridiscioglie completamente e senza colorarsi nell' acqua e si comporta cogli acidi e cogli alcali come gli aldeidosolfiti metallici già da tempo conosciuti. Nella lunga durata dell' essiccamento alcuni di questi composti perdono una parte dell'acido solforoso.

In molti casi l'acido solforoso fu dosato in forma di solfato baritico, ottenuto mediante ossidazione coll' acido nitrico concentrato in vaso chiuso. Per seguire passo a passo lo stato d' essiccamento in quei composti, che durante settimane si trovarono nell' essiccatore si trattava di un numero più grande di dosamenti almeno fra di loro paragonabili, massime in quei casi ove non era possibile di eliminare le acque madri sciroppose nè colla carta sugante nè coll'a-

spirazione. In questi casi adottava il dosamento jodometrico, decomponendo il composto a temperatura ordinaria mediante pochi centimetri cub. di una soluzione al 2 % di bicarbonato potassico saturata inoltre di gas carbonico. Questo metodo per molti composti conduce a dei risultati abbastanza esatti, per altri, come dirò in seguito, non si raggiunge nemmeno risultati approssimativi.

*Benzalbisolfito amidobenzoico.* È uno di questi composti che più facilmente si può ottenere puro, siccome una parte si depone subito in cristalli, quando si adopera soluzioni alquanto concentrate. Il composto ha la composizione :



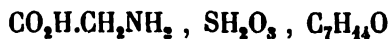
I cristalli disseccati prima tra carta e poi alcune ore sopra acido solforico, furono ossidati coll'acido nitrico.

$\text{SO}_2$  trovato 19,74 %      calcolato 19,70 %

Il composto ottenuto per evaporazione della soluzione aveva già subita una perdita di  $\text{SO}_2$  (trov. 17,54 %). ed un tentativo di ricristallizzazione dall'acqua condusse ad un composto con soli 14,2 %  $\text{SO}_2$  (jodometr.)

*Enantolbisolfito amidobenzoico.* Si forma in modo simile con riscaldamento, che non si deve fare salire sopra 40°. Anche questo composto cristallizza in parte dalla soluzione originale. Nel riscaldamento del composto o della soluzione il composto si decompone facilmente con formazione dell'acido enantamidobenzoico, descritto nella memoria precedente. La lenta evaporazione della soluzione alcoolica dava parimente un composto in gran parte trasformato.

*Enantolbisolfito amidoacetico.* La glicocola sciolta in poco acqua e satura di gas solforoso scioglie facilmente e con riscaldamento l'enantol. La soluzione concentrata sciropposa si rappiglia lentamente in massa cristallina della composizione



Le analisi davano		calcolato
Carbonio	39,35	39,85
Idrogeno	7,60	7,75
Zolfo	11,35	11,80

Il composto è insolubile nell'etere e poco solubile nell'alcool, ma quest'ultimo non lo precipita dalla soluzione acquosa.

*Benzalbisolfito amidoacetico*. La soluzione originale non depone che pochi cristalli incolori, la maggior parte rimane in soluzione e si rappiglia in seguito in massa cristallina bianca

Composizione :  $C_2H_5NO_2$  ,  $SH_2O_3$  ,  $C_7H_6O$ .

$SO_2$  trovato 23,70 % calcolato 24,30 %

*Glucosalicilobisolfito amidoacetico*. L'aldeide glucosalicilica (l'elicina) si scioglie riscaldandosi in grande quantità nel bisolfito della glicocola e dà una massa cristallina bianca, che non fu analizzata.

*Glucosalicilobisolfito sodico*. Pochi cent. cubi di una soluzione abbastanza concentrata di bisolfito sodico liquefanno 12 a 15 volte il proprio volume in elicina cristallizzata. Alla fine la soluzione è densa a segno tale, che riesce difficile a raggiungere la saturazione. Massa cristallina bianca ed assai igroscopica. Il sodio fu dosato in forma di solfato. — Composizione :

$(C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO)$  ,  $NaHO_3$ .

Sodio trov: 6—6,1 % calc. 5,93 %.

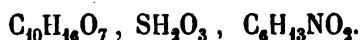
*Isatobisolfito amidoacetico*. L'isatina si scioglie poco nell'acqua e non si scioglie molto di più anche se l'acqua è satura di gas solforoso. Ma una parte di glicocola sciolta nell' acqua satura di  $SO_2$  scioglie poi appunto la quantità doppia d'isatina; mentre che la proporzione molecolare sta, come 75 a 147. — La soluzione colore arancio si dissecca assai lentamente in una massa non distintamente cristallina ed assai igroscopica. Non la poteva ottenere cristallizzata neppure da altri solventi.

*Enantolbisolfito amidocaproico*. La soluzione sciropposa ed incolora non cristallizzava neppure dopo molto tempo, non tramandava nessun odore di gas solforoso, che d'altronde riteneva in gran copia e mostrava del resto il portamento caratteristico degli aldeido-bisolfiti.

*Glucosalicilobisolfito amidocaproico*. Cristallizza con grande difficoltà e la massa aveva perduta all'incirca la quarta parte del gas solforoso.

trovato 8,9 % invece di 12,8 %

richiesti dalla formola



quasi perfettamente d' accordo con questa perdita l' analisi elementare dava

$$C = 47,82; H = 5,62$$

mentre che il composto intatto richiederebbe:

$$C = 45,90; C = 6,30$$

Ho già detto che tutti questi composti non permettono la ricristallizzazione, perchè perdono ogni qual volta non poco di  $SO_2$ . Il dott. A. Piutti dosava più tardi l'acido solforoso in alcuni derivati ricristallizzati della glicocolle e trovava iodometricamente i soli  $\frac{1}{2}$  della quantità originale. Nell'ebollizione delle soluzioni acquose il gas solforoso a poco per volta se ne va completamente.

Insieme al dott. A. Piutti fu in quest' occasione eseguita una serie di dosamenti su altri aldeidobisolfiti, che servivano ad acquistare qualche nozione intorno alla stabilità di molti composti di questo genere preparati molti anni addietro.

*Enantanidrobisolfito d'anilina.*

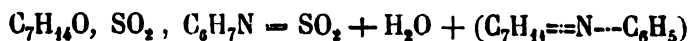


preparato mediante soluzioni nell'etere assoluto.

L'analisi iodometrica di molti preparati disseccati all'aria dava:

	$SO_2$	
		22,1--23,5 %
Disseccato sopra la potassa	"	24 %
Disseccato nel vuoto sopra la calce	"	24 %
Lavato coll' acq. fredda e poi disseccato nel vuoto	"	23,0--23,5 %
La formola richiede	"	23,6 %.

Sciogliendosi il composto nell' acqua di 60-70° una gran parte si scompone con formazione di enantilidenanilina secondo l'equazione:



Una piccola parte si scioglie nell'acqua e cristallizza poi in lun-

ghi aghi setacei molto risplendenti, che rinchiudono dell'acqua, di cui la metà se ne va sopra l'acido solforico insieme allo splendore.

Composizione :  $C_7H_{11}O, SH_2O_3, C_6H_7O + H_2O$

$SO_2$  trov. 20,8 % Calc. 21 %.

Malgrado tutti i tentativi fatti non abbiamo potuto ritrovare le condizioni in cui si forma il composto coll'anidrosolfito neutro ottenuto nel 1866. Ma fu analizzato di nuovo quel medesimo composto antico. Nel corso di 16 anni s'era ingiallito, s'era formato un poco di enantilidenanilina e tolta quest'ultima mediante l'etere il composto cristallino appariva di colore giallo chiaro.

L'ossidazione coll'acido nitrico dava $SO_2$	16,5 %
In origine fu trovato	13,6-13,9 %
$SO_2, 2C_7H_{11}O, 2C_6H_7N$ richiede	13,4 %.

Il solfito neutro s'era dunque conservato per la maggiore parte, ma il gas solforoso liberato nella decomposizione di una piccola quantità aveva trasformato in bisolfito una parte del composto neutro.

L'esistenza di una serie di composti contenenti anidrosolfiti neutri trova del resto valida conferma in un composto benzoico.

$2C_7H_6O, SO_2, 2C_6H_7N$

composto che si ottiene in tutte le condizioni, ed anzi non si riesce questa volta di raggiungere un composto contenente bisolfito di anilina. Vista la stabilità del composto del resto assai bene cristallizzato, alle volte in magnifici aggregati sferici di lunghi aghi appiattati, l'individualità del composto non può essere messa in dubbio. Nel preparato antico fu trovato mediante

ossidazione	$SO_2$	14,02 %
16 anni fa fu trovato	"	13,8-14,2 %
la formola richiede	"	13,9 %

Non si riesce con questo composto a nessun dosamento buono mediante la jodometria, siccome abbiamo trovato che già anilina ed aldeide benzoica per sé soli trasformano l'iodio in acido iodidrico. Molti dosamenti jodometrici eseguiti col preparato antico e con parecchi recenti conducevano a 16-17,5 %  $SO_2$ , senza che il consumo

della quantità richiesta d'iodio fosse stata indicata da qualche fenomeno ben riconoscibile.

*Benzalbisolfito di naftilamina.* Il composto descritto nel 1873 da G. Papasogli s'era conservato perfettamente inalterato, probabilmente perchè la naftilamina agisce meno facilmente sulle aldeidi. Papasogli trovava ora mediante

ossidazione	SO <sub>2</sub>	19,4 %
la formola richiede	•	19,84 %.

Con questo composto il dosamento jodometrico dà risultati ancora assai meno favorevoli. La fine dello scoloramento lento dell'ioduro di amido non fu raggiunta nemmeno dopo più giorni e dopo ch'era già consumato un eccesso considerevole d'iodio.

I composti del bisolfito d'anilina coll'isatina (1866) e coll'aldeide nitrobenzoica (1867) avevano in questo frattempo perduto all'incirca un quinto del SO<sub>2</sub> al principio contenutovi.

Il derivato acetico ha subito una trasformazione completa. Il composto cristallino poco colorato dopo alcuni anni era trasformato in una pasta rosso mattone, questa lentamente si solidificava e rappresenta ora una sostanza rossa dura, che rinchiude molto acido solforico, ma neppure traccia di acido solforoso. La massa consiste in etilidenanilina mescolata col solfato della stessa base. La pasta rinchiudeva etilidenanilina bagnata di una soluzione acquosa di gas solforoso, che poi si ossidava in acido solforico.

*Acetonebisolfito d'anilina.* Il composto preparato in soluzione eterea satura di SO<sub>2</sub>, principia a decomorsi tosto che lo si prende fuori del liquido. In un composto asciugato rapidamente tra carta fu trovato jodometricamente 24,2 % SO<sub>2</sub>, mentre che il composto inalterato ne contiene 29,8 %.

*Cloralbisolfito d'anilina.* Preparato parimente in soluzione eterea forma dei cristalli duri lucenti solubili nell'acqua. Anch'essi si decompongono all'aria. Nel tentativo di asciugare i cristalli tra carta sugante non si trovò dopo 12 ore che una grossa macchia gialla. Rapidamente liberata di etere contenevano ancora

SO<sub>2</sub> 18 %

Un altro preparato più minutamente cristallizzato	17,1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N, C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> O esige	19,8

*Etere acetilacetico.* A seconda della formola.



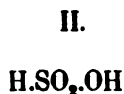
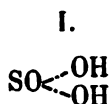


l'etere acetilacetico sarebbe da considerarsi come l'etere di un acetone carbossilato. Abbiamo perciò tentato a combinarlo coi bisolfiti. Di fatti esso si scioglie in grande quantità e con riscaldamento nel bisolfito sodico. Evaporata la soluzione a temperatura ordinaria sopra acido solforico, abbandona un liquido oleoso denso, che non cristallizza neppure dopo più mesi.

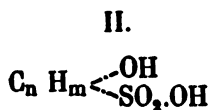
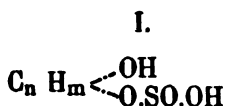
Quantità pesate di anilina furono poi sciolte nell'etere, saturate con  $\text{SO}_2$  ed aggiunte della quantità calcolata di etere acetilacetico. Questa soluzione fu concentrata e poi evaporata in una corrente di aria secca e perciò con continuo raffreddamento. Malgrado tutto questo non si poteva ottenere cristalli. Conservata la soluzione per più giorni in vaso chiuso, depose una sostanza bianca cristallina, ma essa non era nient'altro che il relativo derivato acetonico.

Se i composti qui descritti hanno una qualche importanza di poco momento, allora essa non sta nella loro composizione direi grottesca, ma piuttosto nelle funzioni chimiche svariate che in essi si trovano rappresentate. Essi mostrano come le funzioni chimiche inerenti ad alcuni gruppi atomici di composizione assai semplice si conservano molte volte inalteratamente se questi gruppi fanno parte di composti complessi, anche se quest'ultimi si combinano dell'altro con corpi di composizione alquanto complicata; se p. e. la parte basica è rappresentata da un acido amidato, o l'aldeide da elicina, vanillina, acido opianico, etere acetilacetico ecc.

I composti descritti non contribuiscono, almeno in nessun modo ora riconoscibile, alla questione non ancora abbastanza chiarita intorno alla costituzione degli aldeidosolfiti. Ma tale questione oggi si riferisce piuttosto a quella della costituzione dei sali dell'acido solforoso, se cioè quest'ultimi siano da considerarsi secondo l'una o l'altra delle seguenti formole:



e perciò gli aldeidosolfiti :



La facilità colla quale tutti questi composti si decompongono parla piuttosto in favore della formola I, essendochè gli zolfoacidi (formola II) sono tutti corpi abbastanza stabili. Se a questa circostanza si crede dovere attribuire una certa importanza, allora anche i composti qui descritti si accomoderebbero piuttosto alla formola I.

D'altronde alcuni modi di formazione e di decomposizione invogliano ad applicarvi il solito confronto degl'acidi carbonici con quelli solfonici:



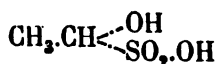
Ac. formico



Ac. solforoso



Ac. aldeidiformico  
(ac. paralattico)



Ac. aldeidosolforoso

Il confronto è seducente a segno tale che volentieri si pone in non cale il fatto della minore stabilità e che si preferisce di considerare i composti in questione come sali di acidi ossialdeidenosolfonici.

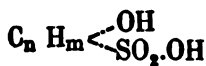
Rientrerebbero allora nella serie anche i composti ammoniacali anidri, com p. e. quello bene conosciuto di Redtenbacher (1848)



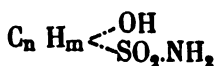
(isomerico colla taurina), un composto analogo dell'enantol ottenuto da Tilley, un altro valerico preparato da Ebersbach (1858) e poi la serie di composti contenenti anidrosolfiti di monamine primarie:



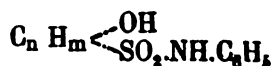
Tutti questi composti si unirebbero agli acidi aldeidosolfonici come amidi ed anilidi di essi :



acido



amide

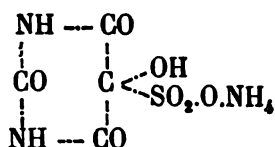
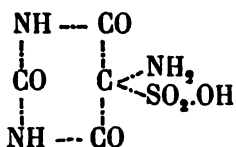


anilide

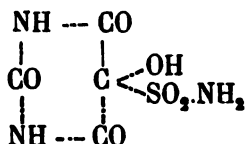
Del resto anche qui non è da dimenticarsi che le amidi e le anilidi degli acidi solfonici sono composti molto stabili, ordinaria-

mente più stabili che non lo sono gli stessi acidi, mentre che nel caso nostro amidi ed anilidi sarebbero ancora meno stabili degli acidi.

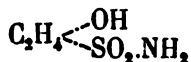
La relazione tra l'acido tionurico ed i sali dell'acido allossano-solforoso sarebbe espressa nella formola :



e questa relazione accenna all' esistenza di un composto isomerico coll'acido tionurico, un composto anidrobisolfitico dell'allossana :



che starebbe all'acido tionurico, come il composto sopracitato di Redtenbacher sta alla taurina:



Non vedo sino ad ora con quale formola di struttura probabile i composti contenenti anidrosolfiti neutri :



potessero entrare a fare parte di queste serie.

Chiudo questa memoria con qualche appunto storico. Dissi al principio che gli isatosolfiti di Laurent (1842) siano i rappresentati prima conosciuti di questa classe di composti e lo sono di fatti , se si fa astrazione dell' acido tionurico (Liebig e Woehler 1838) , che strettamente non vi appartiene. Vennero poi gli opianosolfiti (Wöhler 1844) , il derivato dell'acetaldeide di Redtenbacher (1848), quello enantico di Tilley dello stesso anno. Le ricerche più estese e ben-conosciute del Bertagnini riguardo alle aldeidi sono del 1853 ed essi sono seguiti da quelle di Limpricht (1855) su composti analoghi degli acetoni. Wuth (1858) esamina i derivati dell'allossana, già sino dal 1844 osserva'ti da Gregory. I composti di aldeidi, acetoni ecc. con i solfiti di amine organiche sono stati da me preparati sino dal 1865.

Firenze. Istituto di studi superiori.

**Sintesi di vari e nuovi composti organici per mezzo dell'elettrolisi dell'acqua e di varie soluzioni acide, alcaline, alcooliche con elettrodi di carbone.**

**di A. BARTOLI e G. PAPASOGLI.**

In una nota precedente pubblicata nel 1880 (1) fu da noi annunciato che i carboni in generale e più in particolare quello di storta, immersi nell'acqua stillata e funzionando da elettrodo positivo, quando erano traversati da una intensa corrente elettrica, davano consumandosi, oltre l'anidride carbonica  $\text{CO}_2$  e l'ossido di carbonio  $\text{CO}$  dei prodotti della serie benzocarbonica, cioè acido mellico  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ , acido idromellico  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$  ed altri ancora.

Questi prodotti sono indipendenti dalla presenza dell'idrogeno che in piccola quantità accompagna sempre il carbone, poichè avendo noi preparato del carbone purissimo, ottenuto facendo passare per più giorni del cloro secco sopra sottilissimi cilindri di carbone di storta tenuti costantemente al calor rosso, abbiamo constatato che anche in questo caso si produce l'acido mellico e i suoi derivati, quantunque l'analisi di 10 grammi di carbone così purificato non ci abbia dato la più piccola quantità di idrogeno.

Seguitando lo studio dei prodotti a cui il carbone dà luogo nei diversi elettroliti abbiamo intanto potuto stabilire: che i prodotti della serie benzocarbonica produconsi in copia soltanto negli elettroliti alcalini mentre in quelli acidi si trovano appena piccolissime quantità di tali prodotti;

Che negli elettroliti alcalini (idrato potassico, idrato sodico, carbonato potassico, carbonato sodico ecc.) i prodotti benzocarbonici suaccennati si trovano così dopo poche ore di passaggio della corrente, come dopo alcuni mesi di passaggio della corrente stessa: e che gli stessi prodotti si trovano puranco se con un semplice artificio s'impedisce che l'idrogeno elettrolitico che si svolge dall'elettrodo negativo, sia in contatto col liquido che circonda il carbone elettrodo positivo;

(1) Nuovo Cimento, 3<sup>a</sup> serie, vol VIII (1880) pag. 278 vedi anche Gazzetta chimica, anno XI pag. 236 e Naturforscher. Bd. XIV, n. 122.

Che il carbone di storta o di legno convenientemente purificato, comunica agli elettroliti alcalini un intenso colore nero che permane dopo filtrazioni ripetute e dopo lunghissimo riposo, a differenza di quello che fa la grafite, la quale per quanto sia lungo tempo in contatto con l'elettrolito sotto l'influenza dell'elettricità non comunica a questo colorazione veruna (1);

Che gli elettroliti acidi per quanto a primo aspetto sembrano colorati in nero per l'azione del carbone e della corrente, pur nondimeno con una semplice filtrazione divengono incolori appena colorati, segnatamente se si tratta di acidi minerali;

Che infine mentre tanto negli elettroliti acidi quanto in quelli alcalini si forma un deposito nero di carbone disgregato; questo nei primi è mescolato con un'abbondante quantità di una sostanza nera che ha proprietà ben differenti del carbone, nei secondi tale sostanza è in piccola quantità.

Per mostrare l'energia con la quale la corrente distrugge il carbone di storta uniamo a questa nota la figura di tre carboni di storta a grandezza naturale stati in tre diversi elettroliti. (V. tav. IV) Dalla loro configurazione si può facilmente vedere anco il modo differente col quale la corrente agisce nei diversi elettroliti (2).

(1) Differenza marcatissima fra il carbone e la grafite da aggiungersi alle altre ben note. Vedi Dizionario di Chimica, Art. Acido Grafico, e Grafite.

(2) La fig. 1 rappresenta un parallelepipedo rettangolo di carbone di storta che ha servito per trenta giorni da elettrodo positivo nell'acqua distillata, con una pila che dal principiar dell'esperienze era di 1200 Daniell e che di poi si venne gradatamente diminuendo a misura che cresceva la conducibilità dell'acqua per la formazione degli acidi mellico idromellico ecc:

La fig. 2 rappresenta un pezzo uguale al primo di carbone di storta che ha servito per un mese da elettrodo positivo in una soluzione d'idrato potassico. La fig. 3 un pezzo di carbone di storta che ha servito per breve tempo da elettrodo positivo in una soluzione d'acido solforico. Si noterà che nei due ultimi elettroliti il carbone si è andato consumando nella parte immersa con regolare assottigliamento; mentre il carbone nell'acqua stillata si consumava gradatamente dal basso in alto senza assottigliamento del carbone.

Durante il corso di esperienze sulla elettrolisi dell'acqua con elettrodi di carbone accadde a uno di noi, per una disavvertenza, di tenere chiuso con le due mani per circa 10 secondi il circuito della grande pila: il paziente soffrì una fortissima scossa nelle braccia e nelle gambe ed alcune

Le proprietà della sostanza nera che trovasi mescolata al carbone sono le seguenti:

È solida e si riduce in polvere con grande facilità, la sua frattura è concoide e le parti staccate sono lucide a mo' del carbon fossile. Non fonde nè cristallizza, è insolubile negli alcoli metilico, etilico, amilico, nell'etere, nel cloroformio, nella benzina, olii leggeri del petrolio, naftalina, paraffina, è solubile ma poco nell'acqua fredda assai più nella bollente.

La sua soluzione è precipitata dagli acidi e dai sali minerali, è solubile nelle soluzioni alcaline e nell'acido solforico monoidrato freddo, l'aggiunta di acqua la precipita inalterata dalla soluzione solforica.

La sua densità è di circa 1,7, si fissa con tenacità sulle fibre vegetali, i filtri traverso i quali è passata la sua soluzione restano completamente tinti in un bel nero lucido e le loro parti soprammesse rimangono talmente aderenti l'una all'altra ed anco all'inbuto stesso da non poterle staccare senza lacerazione.

La sua proprietà saliente è quella di combinarsi con grande facilità, anco a temperatura ordinaria, con l'ossigeno per formare l'acido mellico e suoi derivati: proprietà che la distingue completamente dalle sostanze ulmiche con le quali forse taluni con esame superficiale la potrebbero confondere.

La sua soluzione acquosa esposta all'aria lentamente inacidisce ed in essa dopo lungo tempo si trovano i detti acidi; la soluzione facilmente è soggetta ad ammuffire.

Energica poi è la reazione che avviene fra questa sostanza ed una soluzione concentrata d'ipoclorito alcalino, questi corpi appena messi in contatto fra loro a freddo, svolgono un intenso calore con sviluppo d'acido carbonico, mentre che si formano quantità notevoli di acido mellico e di altri acidi benzocarbonici, che sono gli stessi che si riscontrano nell'acqua elettrolizzata con elettrodi di carbone.

piuttosto forti bruciature nelle due mani, mentre cercava invano di liberarsi dai due fili reoferi.

La resistenza interna della pila si poteva valutare a 1400 Siemens circa; quella del paziente da una mano all'altra 3600 Siemens circa: la forza elettromotrice della pila equivaleva a 1200 Daniell circa ovvero circa a 13200 in unità Siemens-Iacobi: se ne deduce in via approssimativa che la quantità di elettricità che passò per il corpo del paziente era tale, che passando per un voltmetro avrebbe potuto decomporre tanta acqua che il volume normale del gas tonante svolto fosse quasi  $\frac{1}{2}$  centimetro cubo.

Per separare gli acidi ottenuti in questa reazione si ricorre ad un metodo analogo a quello che indicammo per l'acqua (Vedi Nuovo Cim. Novembre 1880).

Vale a dire che la soluzione di ipoclorito filtrato si tratta con nitrato di bario, il precipitato che si ottiene, lavato, si scioglie con soluzione diluita di HCl, la parte sciolta in HCl addizionata di ammoniaca in piccolo eccesso dà un precipitato, ch'è una mescolanza di sali baritici degli acidi benzocarbonici ottenuti; questi si riducono a sali sodici.

La soluzione sodica acidulata con acido acetico, dà un precipitato F con l'aggiunta di cloruro calcico, nel liquido acetico l'addizione d'ammoniaca e nuovo cloruro calcico determina un altro precipitato roseo φ, si filtra ed al filtrato si aggiunge cloruro di bario che produce un precipitato bianco K.

Il precipitato F è mellitato calcico. Infatti trasformato in sale ammoniacale ed evaporato lentamente, forma dei bellissimi cristalli incolori, trasparenti.

Questi cristalli scaldati per un'ora in stufa a corrente d'aria a 155°, si trasformano in una sostanza insolubile nell'acqua, solubile in ammoniaca, dove col nitrato d'argento dà un precipitato gelatinoso, sostanza che per le sue proprietà si riconosce facilmente per *paramide*. La parte rimasta solubile è invece *eucronato* ammonico: infatti ricavatone l'acido libero, questo si riconosce per eucronico alla macchia azzurra, caratteristica, che una goccia della sua soluzione dà sopra una lastra di zinco, macchia che aderisce fortemente al metallo, che all'aria torna ben presto al bianco, e che passa al porpora con gli alcali. Utilizzando questa reazione indicata dal Wöhler, si potrebbe mostrare rapidamente anco a un uditorio la formazione dell'acido mellico, anco quando i prodotti ottenuti fossero esigui.

Noi abbiamo confermato che F era mellitato calcico con le analisi elementari del sale d'argento e dell'acido libero: nonchè con le determinazioni della calce, della barite e del piombo, nei sali di calcio, bario e di piombo, e qui riportiamo alcune delle analisi fatte, tanto del prodotto ottenuto dall'acqua distillata come elettrolite quanto dalla soluzione d'idrato potassico (1).

(1) Per le analisi dei sali dell'acido mellico compara *Gmelin*, Handbuch der Chemie, Bd. II S. 183, e supplement band, II Abtheilung, S. 741. Quivi son riportate le analisi di Wöhler, Schwarz, Erdmann e Marchand, Klaproth, Liebig e Pelouze, e Karmrodt.

*Determinazione del calcio nel mellato ottenuto dal carbone di storta e idrato potassico.*

I. Gr. 0,248 di sale di calcio, secc. a  $150^{\circ}$  dettero gr. 0,092 di CaO cioè gr. 0,0657 di Ca che ridotto a 100 dà Ca = 26,49.

II. Gr. 0,420 di sale di calcio seccati a  $150^{\circ}$  dettero gr. 0,154 di CaO ovvero gr. 0,110 di Ca che ridotto a 100 dà Ca = 26,19.

III. Gr. 0,309 di sal di calcio seccati a  $140^{\circ}$  dettero gr. 0,113 di CaO ovvero gr. 0,0807 di Ca che ridotto a 100 dà Ca = 26,12.

Il mellato calcico  $C_{12}Ca_3O_{12}$  contiene 26,317 % di Ca.

*Analisi elementare dell'acido fatta sopra il sal d'argento.*

I. Gr. 0,408 di sal d'argento seccato a  $100^{\circ}$  dettero gr. 0,222 di anidride carbonica, cioè:

14,84 % di C.

II. Gr. 0,403 di sal d'argento dettero gr. 0,222 di anidride carbonica, cioè:

14,89 % di C.

III. Gr. 0,726 di sal d'argento dettero gr. 0,390 di anidride carbonica, cioè:

14,65 % di C

Il mellato d'argento  $C_{12}Ag_6O_{12}$  contiene 14,63 % di C.

*Analisi dell'acido libero*

Gr. 0,180 di acido libero dettero gr. 0,280 di anidride carbonica e gr. 0,030 di acqua, contiene dunque:

42,42 % di C

1,81 % di H

L'acido mellico contiene:

42,107 % di C

1,75 % di H



*Analisi del sale di calcio ottenuto dall'acqua e carbone di storta*

Gr. 0,279 sal di calcio dettero gr. 0,103 di CaO ovvero gr. 0,0735 di Ca che ridotto a 100 dà 26,36 % di Ca

*Analisi del sal d'argento seccato a 100°*

Gr. 0,182 di sal d'argento dettero gr. 0,1195 di argento metallico, cioè :

$$\text{Ag \%} = 65,48$$

*Analisi elementare dell'acido fatto sul sal d'argento.*

Gr. 0,416 dettero gr. 0,213 di anidride carbonica, cioè :

$$14,10 \% \text{ di C}$$

Omettiamo per brevità le analisi pure concordanti dei sali di piombo e di calcio.

Così pure sono stati studiati ed analizzati gli acidi dei sali  $\varphi$  e K nonchè un altro che si ottiene nella reazione precedente il cui sal di bario è solubile nell'acqua.

Nella memoria originale che presto pubblicheremo, ne saranno date per esteso le proprietà, le composizioni, nonchè la equazione della reazione dell'ipoclorito sulla sostanza nera, di cui si è parlato, alla quale abbiamo dato il nome di mellogeno.

Questa sostanza all'analisi ha mostrato essere costituita da carbonio, idrogeno ed ossigeno, ne parleremo più estesamente in seguito come s'è detto, ma in tanto pensiamo dare a questo corpo il nome di *mellogeno* o *mellitogeno* qual generatore di acido mellico o mellitico.

Dopo aver conosciute le principali proprietà del mellogeno facilmente si comprende come negli elettroliti alcalini si trovino abbondanti quantità di acidi benzocarbonici e poco mellogeno; mentre che negli elettroliti acidi abbondi quest' ultimo mancando quasi totalmente i primi.

Infatti essendo il mellogeno solubile nei liquidi alcalini, l'ossigeno che sviluppa dal polo positivo, si trova in diretto contatto col mellogeno sciolto. e facilmente lo attacca ossidandolo, mentre negli elettroliti acidi l' azione dell' ossigeno è debole o nulla, poichè

appena formato, il mellogeno resta insolubile e la maggior parte deposita al fondo del voltmetro rendendosi così, molto limitato il contatto fra l'ossigeno ed il mellogeno stesso.

Oltre i corpi che trovansi sciolti o sospesi nei diversi elettroliti, abbiamo studiato anco i prodotti gassosi che si svolgono nella reazione elettrolitica.

Al polo negativo in tutti i casi studiati, anco se l'elettrodo è di carbone si ha copioso sviluppo di idrogeno; al polo positivo si sviluppa una mescolanza di anidride carbonica, di ossido di carbonio e poco ossigeno, e la quantità o qualità dello sviluppo gassoso dipende dalla qualità dell'elettrolite e dalla intensità della corrente.

Studiando il caso più semplice cioè l'acqua, abbiamo constatato dunque che lo sviluppo dei gas al polo positivo cresce col crescer della intensità della corrente. Infatti avendo inserito nello stesso circuito del voltmetro di forma speciale ad elettrodi di carbone un voltmetro normale con fili di platino per elettrodi, abbiamo trovato:

1. che il volume dell'idrogeno svolto in questo è sempre sensibilmente uguale a quello dell'idrogeno svolto dall'elettrodo di carbone nell'altro voltmetro.

2. che per ugual superficie di carbone positivo, quando la corrente è debole, lo svolgimento gassoso all'elettrodo positivo riferito ad un litro d'idrogeno misurato nel voltmetro normale è piccolissimo.

3. che crescendo l'intensità assoluta della corrente cresce lo sviluppo gassoso al polo positivo per ogni litro d'idrogeno.

Da ciò ne risulta che la superficie dei carboni rimanendo la stessa, la quantità dei prodotti benzocarbonici che si ottengono in queste reazioni, decresce col crescere della intensità della corrente.

Gli elettroliti sperimentati sin ad ora, sono le soluzioni degli alcali fissi e dei loro carbonati e bicarbonati, con questi abbiamo già detto che formansi abbondanti quantità di prodotto.

Le soluzioni degli acidi minerali, *cloridrico*, *nitrico*, *solforico*, fanno produrre molto mellogeno ma pochi prodotti mellici: quelle degli acidi organici *formico*, *acetico* non subiscono modificazioni, e come negli acidi minerali insieme al carbone disgregato al fondo del voltmetro trovammo mellogeno. L'acido ossalico invece adoperato come elettrolite sparì quasi completamente trasformandosi in acido carbonico (1) con la solita formazione di mellogeno.

(1) Ciò avviene anco con elettrodi di platino, Vedi Kolbe, Bourgoin ec.

Sperimentando poi con l'alcool etilico, la glicerina, il fenol, troviamo che :

L'alcool (1) come è noto oppone gran resistenza alla corrente, ma reso leggermente alcalino, può esser da essa elettrolizzato.

Lo svolgimento gassoso dal polo positivo, carbone, era piccolo; l'idrogeno si sviluppava abbondantemente. A fine d'esperienza aveva acquistato un colore scuro ma non molto intenso ed il carbone era pochissimo consumato, per cui piccolo il deposito al fondo del voltmetro. L'alcool era stato modificato ed i prodotti della sua modificazione furono l'aldeide insieme ad i suoi polimeri ed un poco d'acido acetico misto a resina d'aldeide (2). Anco la glicerina (3) diluita e resa leggermente alcalina conduce poco, in questo caso il carbone si disgrega molto ed insieme al carbone disgregato trovasi molto mellogeno. A termine d'esperienza abbiamo trovato nel liquido glicerico, dell'acroleina, dell'acido acrilico ed in piccola quantità una sostanza acida semisolida, deliquescente che dà con l'acetato di piombo un sale insolubile, con gli alcali e le terre alcaline dei sali incristallizzabili solubilissimi nell'acqua, i primi solubili anco nell'alcool, i secondi affatto insolubili nell'alcool assoluto. Scaldata su lamina di platino rigonfia e brucia lasciando un abbondante residuo di carbone. È solubile nell'alcool, insolubile nell'etere riduce fortemente il liquore di Feheling, l'indaco ed i sali ferrici.

Sperimentammo anco sopra la glicerina resa leggermente acida, ma pure in questo caso trovammo gli stessi prodotti ed in piccola quantità; solamente il deposito di carbone fu maggiore e maggiore la quantità di mellogeno mescolato ad esso (4).

Ann. de chimie et de Phisiq. 4<sup>a</sup> S. T. 14, pag. 157. Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 69 come pure Wurtz e Watt's dizionari di chimica.

(1) L'alcool impiegato fu preparato da noi stessi per averlo purissimo.

(2) L'elettrolisi dell'alcool etilico con elettrodi di platino è stata già studiata da diversi sperimentatori. Il Riche ha studiato l'elettrolisi dell'alcool addizionato d'acido cloridrico; il D'Almeida e Deherain l'alcool addizionato d'acido azotico; il laillard l'alcool mescolato a 1 % di acido solforico. Compara Wurtz, Dictionnaire de Chimie T. 2, pag. 121. Recentemente il sig. Renard in una sua interessante memoria (Annales de Chimie et de Physique 5<sup>a</sup> S. T. 17 pag. 289) è ritornato sullo studio della elettrolisi degli alcoli in presenza dell'acqua acidulata con acido solforico.

(3) Impiegammo sempre glicerina purissima distillata nel vuoto.

(4) L'elettrolisi con elettrodi di platino della glicerina resa conduttrice da acido solforico, fu già studiato dal Werther (Forstchritte der Physik, XIX, S, 439). Recentemente il sig. Renard ha ripreso questo studio e ne ha pubblicato le conclusioni in una sua interessante memo-

Mentre nei due casi precedenti gli elettroliti furono poco modificati dall'azione della corrente, non fu così nel caso del fenol (1).

La soluzione di questo corpo in un leggero eccesso di idrato potassico, fu sottoposta all'azione elettrica e del carbone.

In poco tempo acquistò un intenso colore scuro che aumentò sempre e divenne al termine dell'esperienza quasi nero. Durante il passaggio della corrente l'idrogeno si sviluppò abbondantemente dal polo negativo, platino, ma al polo positivo, carbone, appena si notava sviluppo gassoso.

Al termine dell'esperienza il liquido aveva appena odore fenico, era divenuto assai denso ed il voltmetro conteneva al fondo un abbondante deposito nero.

L'elettrodo positivo, formato da una larga lastra di carbone era considerevolmente corrosa, e la parte immersa che tuttora restava aderente si disgregava facilmente soltanto con una leggera pressione.

Il liquido dopo essere stato filtrato, e filtrò con molta difficoltà, fu trattato con un piccolo eccesso di acido cloridrico freddo si ottenne un copioso sviluppo di acido carbonico proveniente dalla decomposizione del carbonato potassico che si era formato durante il passaggio della corrente, e nel liquido si formò un abbondante precipitato fioccoso color castagno scuro.

Raccolto su filtro, il precipitato fu lavato con acqua fredda, nella quale è pochissimo solubile per togliervi l'acido cloridrico e quindi con etere per estrarvi una piccola quantità di una sostanza che insieme alla prima è precipitata dall'acido minerale.

La sostanza bruna, che noi per il momento chiameremo A ben purificata con l'etere ha le seguenti proprietà che la fanno classificare fra i glucosidi.

ria (*Annales de Physique et de Chimie*, 1879, vol. 17, pag. 289). Anche noi abbiamo dovuto, spinti dalle nostre indagini, riprendere lo studio della elettrolisi della glicerina, con elettrodi di platino in condizioni però assai diverse da quelle in cui sperimentarono i sullodati autori. Fra non molto ne pubblicheremo i risultati.

(1) Il fenol impiegato era purissimo, cristallino. Ci fu procurato dalla casa Trommsdorff di Erfurt, dalla quale avemmo una gran parte dei composti organici di cui ci siamo serviti in queste ricerche.

L'elettrolisi del fenol con elettrodi di platino, che sappiamo noi, non è ancora stato il soggetto di uno studio speciale. Solamente nel *Watt's Dictionary of Chemistry*, vol. VIII, pag. 710 è detto che l'elettrolisi dell'acido fenico in soluzione acquosa o dei suoi sali produce un composto scuro all'anodo. Noi abbiamo dovuto studiare come confronto anche l'elettrolisi del fenol sciolto in liquidi alcalini, e ne abbiamo ottenuto dei risultati di un certo interesse, risultati che ben presto pubblicheremo.

È solida, in massa è di color nero marrone brillante, friabile, non fonde, brucia difficilmente, è pochissimo solubile nell'acqua fredda, poco nella calda, è insolubile nell'etere, nel solfuro di carbonio nell'essenza di terebentina, nell'acido acetico glaciale, nella benzina, nel cloroformio. È solubile a freddo nell'acetone, nell'alcool metilico ed etilico ai quali comunica una intensa colorazione rosso scura, l'aggiunta di molta acqua alla soluzione alcoolica non determina alcun precipitato. È solubile a caldo nell'alcool amilico e nella glicerina.

Il suo potere colorante, ch'è molto intenso, è aumentato dagli alcali nelle soluzioni dei quali si scioglie con gran facilità. È solubile a freddo nell'acido solforico concentrato, formando un liquido scuro; l'aggiunta di acqua in questa soluzione, la precipita. L'acido nitrico l'attacca con sviluppo di vapori rossi.

Ha reazione acida non cristallizza nè cristallizzabili sono i suoi sali. In soluzione alcalina riduce fortemente il liquor di Feheling, precipita con le terre alcaline in bruno, con l'acetato di piombo in nero brillante, dà pure un precipitato rosso scuro col nitrato d'argento. L'ipoclorito sodico l'attacca energicamente con sviluppo di  $\text{CO}_2$  rendendo la soluzione incolora. Sposta l'acido carbonio dai carbonati alcalini.

Quando si tratta A o in soluzione alcoolica od allo stato di combinazione potassica, con nitrato d'argento, si ottiene un precipitato scuro. Questo precipitato se si raccoglie su filtro e si lava con acqua, questa passa incolora sino a che v'è nitrato d'argento libero, poi comincia a colorarsi e finisce con lo sciogliere completamente il precipitato, formando un liquido intensamente colorato, che presenta un bell'esempio di dicroismo. Il liquido visto per trasparenza è rosso, visto per riflessione è azzurro, gli alcali liberi aumentano la intensità della colorazione.

Se in luogo di nitrato d'argento s'adopera l'acetato, si ottiene un prodotto solubile come il primo, ma non più dicroico.

Un'altra proprietà della sostanza A è la seguente. Messa a bollire per molte ore con acqua acidulata con  $\text{HCl}$ , si scinde in due sostanze B e C, la prima B è nera, e molto somigliante nell'aspetto ad A, è insolubile nell'acqua e nell'etere, la seconda è invece solubile nell'acqua e assai nell'etere.

Le proprietà che distinguono B da A sono le seguenti: bollita con acqua acidula non dà prodotti solubili nell'etere; la sua acidità è molto minore di quella di A, la soluzione ammoniacale del suo composto argentario è dicroica, ma per riflessione non è blu, tende al color verde. Le altre sue proprietà sono simili a quelle di A.

Le proprietà di C sono le seguenti. È solido, di colore rosso scuro, trasparente, non cristallino, fonde a 60 : È solubile un poco nell'acqua fredda assai nella bollente, leggermente scaldato ha grato odore, rammenta la conserva di tamarindo.

Ha reazione acida, è solubilissimo nell'etere, e la soluzione eterea che per trasparenza è rossa, per riflessione tende al verde; è solubilissimo nell'alcool con fluorescenza verde. Si combina con gli alcali formando sali solubilissimi incristallizzabili, e colorati in rosso scuro, la soluzione di questi sali riduce fortemente il liquor di Feheling: col nitrato d'argento ammoniacale dà un liquido dicroico, rosso per trasparenza, bianco celeste per riflessione.

Scaldato su lamina di platino brucia con fiamma lasciando un residuo carbonoso. I sali di calcio e di bario sono leggermente solubili nell'acqua, quello di piombo è del tutto insolubile (1).

Intanto qui sotto riportiamo le analisi elementari che abbiamo fatto, di questi tre prodotti, in seguito lo studio dei loro sali e delle loro trasformazioni ci faranno conoscere qual formula deve esser loro assegnata.

#### *Analisi elementare di A.*

I. Gr. 0,534 di sostanza seccata a 100° hanno dato gr. 1,294 di anidride carbonica e gr. 0,196 di acqua e riducendo a 100 si ha

$$C \% = 66,086$$

$$H \% = 4,076$$

II. Gr. 0,825 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,785 di anidride carbonica e gr. 0,122 di acqua, riducendo a 100 si ha

$$C \% = 65,874$$

$$H \% = 4,307$$

#### *Analisi elementare di B.*

I. Gr. 0,341 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,752 di anidride carbonica e gr. 0,110 di acqua, riducendo a 100

$$C \% = 65,945$$

$$H \% = 3,929$$

(1) Le proprietà ottiche delle soluzioni alcooliche ed eteriche dei composti precedenti sono di qualche difficoltà a studiarsi, a causa della intensa colorazione delle soluzioni anche diluitissime. Nondimeno speriamo di riuscire a qualche risultato.

II. Gr. 0,349 di sostanza seccata a 100° detto gr. 0,844 di anidride carbonica e gr 0,121 di acqua, riducendo a 100

$$C \% = 65,93$$

$$H \text{ } = 3,85$$

*Analisi della sostanza C.*

I. Gr. 0,370 di sostanza seccata 100° dettero gr. 0,853 di anidride carbonica e gr, 0,176 di acqua, riducendo a 100

$$C \% = 62,876$$

$$H \text{ } = 5,285$$

II. Gr. 0,213 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,490 di anidride carbonica e gr. 0,105 di acqua, riducendo a 100.

$$C \% = 62,741$$

$$H \text{ } = 5,477$$

Oltre i prodotti di cui ora abbiamo tenuto parola, un'altra sostanza si estrae dal liquido primitivo cloridrico. Essa è cristallina, solubile nell'acqua etere alcool, producendo soluzioni fluorescenti ha reazione fortemente acida, forma dei sali insolubili nell'acqua col piombo e l'argento, riduce fortemente il liquor di Feheling.

Disseccata sotto campana con  $H_2SO_4$  fonde a 93°. Il suo sale ammonico neutro cristallizza in bellissimi aghi.

Quando torneremo a parlare della elettrolisi del fenol con elettrodi di carbone daremo per esteso la composizione e le proprietà dei quattro prodotti di cui brevemente parliamo.

Aggiungeremo infine che è nostra intenzione, terminati gli studii in corso, completare le nostre ricerche con uno studio calorimetrico dei fenomeni che si compiono nei voltametri a elettrodi di carbone, studio che non può andar disgiunto dalla determinazione delle calorie di formazione di alcune delle sostanze da noi trovate e segnatamente del *mellogeno* che ha una funzione così importante nella formazione degli acidi benzocarbonici. Di poi è nostra intenzione estendere a varii altri elettroliti le nostre indagini, impiegando elettrodi di carbone.

Dal Gabinetto di Fisica dell'Istituto Tecnico di Firenze. Settembre 1881.

**Ricerche chimiche sui depositi di tufi vulcanici  
nella provincia di Salerno:**

**di L. RICCIARDI.**

---

La provincia di Salerno confina ad Ovest con quella di Napoli ed i punti che marcano tale divisione sono: Scafati ad Ovest, il monte Tore e Sant'Angelo della Foce a Nord Ovest ed il monte Caprile sopra Angri a Sud Ovest.

Tutto il terreno ch'è compreso tra il monte Tore, Scafati e Monte Caprile può essere considerato come di recente formazione mentre a poca profondità si rinvencono strati di detriti vulcanici.

Benchè le montagne che formano una specie di barriera tra la provincia di Salerno e l'Agro Napolitano appartengano al calcareo Appenninico in tutta la loro estensione, sono però dalle vette ai piedi ingombrate da materiale vulcanico.

Il terreno che ha sovracoverti i detriti vulcanici che sono compresi nelle pianure di Sarno e Nocera si deve considerare come dianzi ho detto di formazione recente.

Il materiale vulcanico in alcuni punti col successivo raffreddamento per la pressione e per l'acqua, da incoerente si rese coerente e formò così i banchi di tufi.

Di tufi vulcanici se ne rinvencono non solo nel sito testè citato e in altri punti dei dintorni di Salerno che saranno indicati nella carta *Chimico-Geologica* che mi son proposto pubblicare, ma in tutti i campi Flegrei e nella provincia di Caserta e di Avellino non escluse le isole di origine vulcanica che sono comprese nel golfo di Napoli.

Nella provincia di Salerno la formazione tufacea in alcuni punti è molto rilevante. Or i depositi i più considerevoli si trovano compresi tra il castello di Roccapiemonte e San Severino. A piè del castello di Roccapiemonte vi sono 2 cave di tufi che sono usitatissimi nella provincia per la costruzione di fabbriche e case. Oltre le 2 cave citate, io credo che tutto il sottosuolo del paese debba essere tufaceo; infatti mentre le 2 sono al principio, in fondo a Roccapiemonte e propriamente accanto alla proprietà Granozio ve n'è un'altra.

Arrogi che non è molto che nei dintorni di Roccapiemonte ve n'erano parecchie, ma furono esaurite.



A pochi chilometri della Rocca tra Sant'Angelo e San Severino nel sito detto *la Costa*, vi sono altre 2 tufare.

Questi depositi di materiali vulcanici è indiscutibile che provengono dall'ignivome monte che nell'eruzione del 79 dell'era volgare seppellì le città di Stabia, Pompei ed Ercolano.

A quale delle eruzioni del Vesuvio si devono addebitare tali materiali?

Siccome il tufo nelle succennate località si trova ad un metro circa sotto lo strato di terreno coltivabile io credo che possa attribuirsi alla tremenda eruzione Vesuviana del 79. Nè credo che questa asserzione possa essere creduta gratuita stantechè il Vesuvio nell'epoca Greco-Romana figurava come un vulcano estinto. Del resto se i detriti vulcanici del 79 seppellirono le 3 città sopracitate potevano benissimo formare un deposito in quella specie di forche caudine dove non oltrepassa lo spessore di 25 metri, quantità che si rinviene in Roccapiemonte ed in altri paesi i quali sono a pochi chilometri distante dall'ignovome monte.

Pure Hamilton dice che la massa accumulata di diverse sostanze sopra Ercolano, spesso raggiunge i 34 metri e non è mai inferiore a 21 metri (1).

Accennavo dianzi che la formazione tufacea si trova sotto uno strato argillo-calcareo (perchè il terreno ripete la sua origine ai monti circostanti) profondo circa un metro.

In venti secoli circa io credo che con la continua degradazione delle rocce possa formarsi uno strato di terreno di quasi un metro.

Questo, secondo me, pare il modo più attendibile, del resto il chiarissimo Prof. Ponzi che recentemente si è occupato dei tufi romani, riassumendo tutti i lavori fatti fin'oggi su quei depositi di detriti vulcanici così scrive:

1. Il giudizio dato prima di tutti gli altri al principiar del corrente secolo dai celebri vulcanologi Brocchi e Breislak i quali considerata la potenza, forma e giacitura orizzontale proclamarono i nostri tufi vulcanici essere stati trasportati e sedimentati dalle acque di un mare agitato.

2. Quello del marchese Lorenzo Pareto che pensò di attribuire lo spandimento dei tufi al moto ondoso d'un gran lago come deposizioni di acqua dolce; opinione avvalorata dai fossili raccolti dal Mantovani.

(1) Hamilton. Observations sur le Mont Vesuve. pag. 94. Londres 1774.

3. L'origine subaerea dell' Ab. Rusconi di Monticelli che dice essere i tufi costituiti da lapilli e ceneri trasportati dai venti impetuosi sotto forma di piogge cadute sopra un suolo emerso ed asciutto.

4. Finalmente l'opinione del Capitano Verri che riconosce nelle regioni circostanti al Cono Cimino, tanto gli spandimenti sottomarini quanto le correnti fangose traboccate dai crateri nel seno dell'atmosfera e corsa in secco a causa delle oscillazioni sismiche del suolo. (1)

Dopo di ciò a pag. 13 ed in seguito ad una diligente critica che fa a tutte le teorie succennate conclude *non potrei che confermare l'origine sottomarina dei nostri tufi* Però nelle conclusioni scrive.

Le condizioni del mare che rimescolava tali materie si trovarono così contrarie alla vita degli esseri abitatori delle acque salse che i tufi stessi mancano affatto della loro propria fauna e flora, ma solamente contengono quei fossili che vennero condotti ivi dalle piene dei fiumi scaricantisi nel gran golfo.

Per le speciali condizioni in cui si trovano i tufi della provincia di Salerno, come ho detto innanzi vado ascritto tra i seguaci del defunto Rusconi, mentre confesso che avea già scritto il presente lavoruccio quando ebbi la fortunata occasione di prendere cognizioni dal dotto lavoro del prof. Ponzi.

Quindi lasciando i tufi di Roma e rispettando le idee del Chiarissimo prof. Ponzi, dico che non le divido trattandosi di considerare i nostri tufi, mentre ammetto che *possono essersi formati contemporaneamente dagli accumolamenti tufacei sulla terra asciutta e dai sedimenti d'immediata deiezione vulcanica in mare.* (2)

Ricordo ancora che se nei tufi romani il Mantovani rinvenne dei fossili in quelli dei dintorni di Pompei, l'Illustre Ehrenberg nel 1844-45 comunicò alla Reale Accademia di scienze di Berlino che constavano quegli strati di ceneri e di pomice per la massima parte di origine organica.

Darwin pure trovò nei tufi della Patagonia dei detriti di animalucoli marini.

Ora come si spiega la presenza di reliquie organiche negli strati di tufi di Pompei, quando si sa che dopo il 79 sulla disgraziata città

(1). G. Ponzi — I tufi vulcanici della Tuscia Romana, loro origine, diffusione ed età. Memoria estratta dagli atti della R. Accademia dei Lincei. Vol. IX. 1881.

(2) A. Stoppani. Corso di Geologia. Vol. III pag. 382. Milano 1873.

non vi fu nè mare nè lago? In questo caso come in moltissimi altri si ha una riconferma alla teoria del Bembo il quale nel secolo XVI ammise che il mare potesse essere in comunicazione coi vulcani.

Sostengo che i tufi nella provincia di Salerno furono depositati su terreno emerso, ed una prova lampante, la danno quelli dell' *Irno*, che in alcuni punti sono scoperti e quelli di Roccapiemonte, stantechè a partire dal suolo coltivabile a circa un metro di profondità si rinviene la formazione tufacea che continua così fino a circa 25 metri: dopo viene uno strato di tufo grigio, fragile di circa un metro e mezzo. Dopo questo, un altro strato di tufo di circa un metro e mezzo ma non è compatto.

Sotto questo strato si rinviene nuovamente della terra coltivabile, oppure acqua. Quindi trovandosi oltre sotto lo strato di detriti vulcanici della terra coltivabile, vuol dire che questi si depositarono sulla terra già formatasi in quell'epoca.

Il deposito tufaceo ch'è tra Roccapiemonte e San Severino è giallo a grani piuttosto grossi. In massa è compatto, discretamente omogeneo, ma spesso nella massa si rinvencono dei pezzi di lapilli giallognoli, i quali per la loro natura fragili e spugnosi facilmente si rompono lasciando dei vuoti.

Il tufo è discretamente duro ma si lascia scalfire dall'unghia.

Polverizzato è di color lanchè, per l'azione del calore la tinta passa alla terra di Siena dorata. Non è attirato dalla calamita, fonde al dardo del cannello ferruminatorio in un vetro verdastro, opaco, omogeneo, attirato dalla calamita. Con gli acidi minerali a caldo è parzialmente decomposto con leggiera effervescenza.

*Peso specifico*

a  $+ 19^{\circ} \text{C} = 1,697$

*Composizione chimica del tufo giallo.*

$\text{SiO}_2$	. . . . .	63,14
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (tracce di Mn)	. . . . .	4,10
$\text{FeO}$	. . . . .	0,76
$\text{Al}_2\text{O}_3$	. . . . .	17,34
$\text{CaO}$	. . . . .	5,91
$\text{MgO}$	. . . . .	2,57
$\text{Ph}_2\text{O}_5$	. . . . .	0,09
Cl	. . . . .	tracce
$\text{K}_2\text{O}$	. . . . .	3,89
$\text{Na}_2\text{O}$	. . . . .	1,58.
		<hr/>
		99,38

Acqua 18,25 %

Oltre i depositi di tufi gialli che si trovano in Roccapiemonte ed in altri punti, a Fiano e proprio all'imboccatura di una galleria che si trova sulla strada ferrata che porta a Sarno abbiamo un deposito di tufo grigio compattissimo tanto che percosso con un pezzo d'acciaio emette scintille.

Nella massa di questo tufo vi sono delle cavità in cui si osservano dei pezzi di lapillo di color nero quasi vetrificato, come pure la massa è cospersa di frammenti di *Augite* e di grade quantità di *Leucite*.

Questo giacimento non deve considerarsi come eccezionale per la sua compattezza perchè in alcune eruzioni si è verificato che il materiale eruttato caduto sull'istesso Monte Vesuvio tormentato dal calore, invece di restare incoerente s'indurì a segno, come si verificò nell'ottobre del 1822, che cadute abbondantissime acque, nel giorno 26 e successivi, queste non essendosi potuto infiltrare cagionarono forti alluvioni nei bassi dintorni.

Il tufo di Fiano non solo viene adoperato per la costruzione di case e fabbriche ecc. ma per la sua durezza tagliato in spesse lastre viene adoperato per scalini e mensole di balconi.

Il tufo finalmente polverizzato è attaccato dagli acidi minerali parzialmente senza accenno di effervescenza. La polvere esposta al dardo del cannello fonde in un vetro bianco sporco, attirabile dalla calamita.

*Peso specifico*

$$a + 20^{\circ} \text{ C} = 2,271$$

*Composizione chimica del tufo di Fiano*

SiO <sub>2</sub> . . . . .	62,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tracce di Mn) . . . . .	0,75
FeO . . . . .	4,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17,34
CaO . . . . .	3,23
MgO . . . . .	1,05
Cl . . . . .	tracce
Ph <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,19
K <sub>2</sub> O . . . . .	8,34
Na <sub>2</sub> O . . . . .	2,03
	<hr/>
	99,85

Acqua 2,34 %

Un altro deposito si rinvenne nella valle dell'Irno a pochi chilometri di Salerno nella contrada di Pontefratta.

Questo deposito di tufi come quelli di Roccamonfina è di color grigio a grana fina, omogeneo e fragile tanto, che con l'indice ed il pollice si possono staccare dei pezzi dalla massa e polverizzarli.

Il giacimento tufaceo nella valle dell'Irno è a banchi paralleli all'orizzonte che costituiscono una specie d'imbottitura fra 2 strati di terreno argillo-calcareo.

In talune parti come sulla strada che porta ad Ogliara, sono i tufi così superficiali, che il suolo vegetale è mera opera dei loro detriti.

Il burrone che precede Matierno particolarmente presenta fatti importanti a questo riguardo.

Quantunque sia fragile pure l'adoperano per la costruzione delle case.

Nella massa del tufo dell'Irno raramente si rinvencono frammenti di Augite, contiene una minore quantità di Leucite del tufo di Fiano, ma più di quelli che si rinvencono nei tufi della Rocca.

La polvere di questo tufo è leggermente attirata dalla calamita, fonde in un vetro oscuro, fortemente attirato dalla calamita.

Gli acidi minerali attaccano senza effervescenza, parzialmente la polvere del tufo.

*Peso specifico*

$$a + 20^{\circ} C = 2,072$$

*Composizione chimica del tufo dell'Irno*

SiO <sub>2</sub>	61,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tracce Mn)	1,44
FeO	3,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,86
CaO	3,75
MgO	1,55
Cl	tracce
Ph <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,24
K <sub>2</sub> O	5,73
Na <sub>2</sub> O	1,79

Acqua 1,02 %

Laboratorio Chimico dell'Istituto Tecnico di Catania. Novembre 1881.

**PIETRO SPICA. — Sopra un preteso reagente atto a far distinguere le ptomaine dagli alcaloidi vegetali.**

(Estratto dagli Atti del R. Istituto Veneto, vol. VII, p. 741-746, 1881)

P. Brouardel ed E. Boutmy in una nota pubblicata nei Resoconti dell'Accademia delle Scienze di Parigi 1881 (fasc. 18, p. 1056), fan conoscere il ferricianuro potassico come un reagente atto a far distinguere le ptomaine dagli alcaloidi vegetali, dacchè esso verrebbe ridotto dalle prime e non dagli ultimi.

L'autore allo scopo di provare se realmente quel reagente fosse atto a tale distinzione, ha sottoposto ad esame i seguenti alcaloidi vegetali: *stricnina*, *brucina*, *veratrina*, *nicotina*, *morfina*, *conicina*, *narceina*, *atropina*, *chinina*, *cinconidina* e questi alcaloidi, nel maggior numero di casi, furono impiegati liberi, sotto forma di solfati e sotto forma di cloridrati, in certi casi sotto una o due di queste forme solamente.

Ecco quanto osservò:

La *stricnina* dà col solo ferricianuro un precipitato cristallino giallastro, e se al precipitato si aggiunge del cloruro ferrico neutro si manifesta la riduzione per la colorazione azzurra che succede in meno di 7 ad 8 minuti.

La *brucina*, anco in soluzione concentrata non dà precipitato visibile col solo ferricianuro. Ma se si aggiunge una goccia di cloruro ferrico la riduzione si manifesta all'istante se la soluzione è concentrata, e dopo uno o due minuti quando la soluzione è diluita.

La *veratrina* dà la riduzione abbastanza marcata anco in soluzioni diluite, ma solamente dopo uno o due minuti. Il solo ferricianuro colla veratrina dà un precipitato amorfo giallastro.

La *nicotina* non precipita col solo ferricianuro, ma poi col cloruro ferrico si ha la riduzione.

La *conicina* non precipita col solo ferricianuro, poi col cloruro ferrico si ha la riduzione.

La *morfina* dà col solo ferricianuro un precipitato giallo amorfo e poi coll'aggiunta di  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  dà un azzurro nettissimo.

La *narceina* non precipita col ferricianuro. Col cloruro ferrico poi manifestasi una riduzione sensibilissima.

Coll'*atropina* il ferricianuro non precipita. Ma coll'aggiunta del cloruro ferrico si manifesta la solita riduzione; sebbene leggiera e lenta.

La *chinina* non precipita col solo ferricianuro, e si può dire che col cloruro ferrico poi si comporta come l'*atropina*.

La *cinconidina* si comporta come la chinina, però il ferricianuro solo dà col sale di cinconidina un precipitato amorfo giallo.

Ora Brouardel e Boutmy non solo dicevano che la riduzione era prodotta dalle ptomaine e non dagli alcaloidi vegetali, ma arrivavano fino al punto di poter concludere della presenza di una ptomaina ab-

bondante e non mescolata, ovvero di un miscuglio della ptomaina con un alcaloide vegetale secondo l'intensità con cui rendevasi manifesta la riduzione. L'autore dice aver provato invece, almeno per gli alcaloidi sopracennati, che essi producono, anco da soli, la riduzione del ferricianuro potassico in grado diverso e quindi manifestano una colorazione più o meno intensa dopo l'aggiunta del cloruro ferrico; e di conseguenza crede di poter dedurre che la reazione di Brouardel e Boutmy non è impiegabile per distinguere le ptomaine dagli alcaloidi vegetali.

Al reattivo proposto da Brouardel e Boutmy egli ne preferirebbe altri indicati dal Selmi e quello indicato dal Trottarelli di Macerata (Ann. univers. di medic. V. 247, 1879); ma intorno a questi ultimi, continua, c'è da osservare che essi servono a distinguere quelle ptomaine su cui furono provati, e non sappiamo se siano applicabili con tutte le ptomaine.

---

## RIVISTA DEI LAVORI DI CHIMICA

PUBBLICATI IN ITALIA

---

**Rendiconti della R. Accademia delle Scienze di Napoli**

Anno XIX, 1880

---

**Sull'argento contenuto negli oggetti di piombo di Pompei, nelle galene naturali e nel piombo del commercio; di S. De Luca, p. 19.**

**Ricerche sul tannino contenuto negli organi del Corbezzolo; (*Arbutus unedo*) di S. De Luca, p. 31-32.**

**Le incrostazioni gialle della lava vesuviana del 1631; di A. Scacchi, p. 40-41.**

L'autore nelle sue recenti ricerche sulle incrostazioni gialle della lava vesuviana del 1631 ha osservato nuovi caratteri che, uniti a quelli già da lui pubblicati, dimostrano esservi grande somiglianza tra il vesbio ed il vanadio e crede poter concludere che se il vesbio non è la medesima cosa del vanadio è per lo meno ad esso molto affine.—D'altra parte nota alcuni caratteri che farebbero credere il vesbio differente dal vanadio, non solo caratteri esterni di alcuni composti, ma chimici, ed è da alcune analisi dei sali d'argento che risulta esser il peso equivalente del vesbio di non poco maggiore di quello del vanadio.

L'Autore nello stato presente delle sue ricerche stima miglior partito rimettere a più decisivi esperimenti il giudizio sulla identità o differenza tra il vesbio ed il vanadio — Conchiude infine che, per ora, volendo pur consentire che il vesbio non differisca dal vanadio, resterebbe sempre un fatto di qualche importanza, la presenza del vanadio nelle lave vulcaniche.

---

**Rendiconti della R. Accademia delle Scienze di Napoli.**

Anno XX, fasc. 1° a 9°—Gennaro a settembre 1881

**Nuovi sublimati del cratere vesuviano; di A. Scacchi, p. 11-13.**

L'autore ha pubblicato una memoria *sopra taluni novelli sublimati rinvenuti sulle scorie del cratere vesuviano*. Di questi sublimati il più vistoso è un silicato di rame di colore azzurro, che ha distinto col nome di *neociano*: esso è sempre unito ad una sostanza bianca in forma di mammelloni con tessitura granellosa che i saggi analitici han mostrato esser formata di silice anidra. Queste due specie talvolta aderiscono alle scorie, altre volte sono involuppate nei cloruri alcalini depositati sulle medesime scorie. Una terza specie, al pari delle precedenti non incontrata finora tra le produzioni del cratere vesuviano, ricuopre le scorie in forma di strati, ed è formata di esili cristallini bianchi somiglianti a quella varietà di anfibolo detta bissolito, i quali cristallini s'intrecciano producendo un tessuto cedevole alla pressione dell'unghia quasi fosse un feltro.—Nella produzione di questi sublimati può argomentarsi che non ha preso parte la sottoposta roccia dal vedere come essa non apparisce per nulla scomposta — Ci ha di più che la superficie della medesima roccia è ricoperta da una quarta specie prodotta per effetto di sublimazione, in forma minutissimi cristalli di color bruno gialliccio, e che a giudicare dai caratteri apparenti, non si è potuto definire a quale specie appartengono.

**Atti della Società Toscana di Scienze Naturali**

t. V, fasc. 1° — 1881

Questo fascicolo, di lavori di Chimica non contiene che due memorie dei signori *Barbaglia* e *Gucci* ed una del solo *Barbaglia*, già da noi pubblicate (Vol. VI p. 84, p. 92 e p. 95).

**Atti del R. Istituto Veneto**

Serie 5ª, t. VII, Dispensa 1ª a 9ª—1881

In queste nove dispense, di Chimica non sono contenute che quattro memorie del *Prof. Spica* ed una del *Prof. Bizio* già pubblicate per esteso in questo Giornale.



**Nuovo metodo di ricerca del cloroformio  
nei casi di veneficio;**

**del Dr. DIOSCORIDE VITALLI.**

---

È noto che i vapori di cloroformio, scaldati al calor rosso, decompongonsi, producendo, a seconda del grado di temperatura, cloro libero, acido cloridrico, sesquicloruro di carbonio  $[C_2Ch_6]$  e perclorobenzina  $[C_6Ch_6]$ , altrimenti detta cloruro di carbonio del *Julin*. Si è appunto sulla produzione di cloro e di acido cloridrico, che si sono fondati alcuni metodi di ricerca del cloroforme nei casi di avvelenamento. Così *Lallemand* e *Perrin* hanno suggerito di far passare i vapori cloroformici, sprigionati dai visceri sospetti mediante il calore ed una corrente d'aria, per un tubo di porcellana ripieno di frammenti ben lavati e calcinati di questa sostanza, e riscaldato al color rosso, e di far gorgogliare il prodotto gazzoso di tale decomposizione pirica entro una soluzione di nitrato d'argento, che s'intorbida per formazione di cloruro argentario, se nei visceri esistevano anche minime proporzioni di cloroforme. A togliere qualunque dubbio sulla provenienza del cloro il *Caillot* giustamente propose, che fra il tubo di porcellana e la storta, in cui riscaldansi i visceri sospetti venisse posta una bottiglietta contenente soluzione di nitrato argentario, il quale tratterrà l'acido cloridrico libero, che per avventura potesse trovarsi nei visceri stessi. Un altro metodo, quello dello *Schmiedeberg*, è molto analogo a questo brevemente descritto; differisce da esso in ciò, che il tubo di porcellana a vece di frammenti di questa sostanza contiene calce caustica purissima e specialmente esente da cloruri; questa calce, se il cloroforme pur trovavasi negli organi sottoposti alla ricerca, trasformasi in parte in cloruro di cui svelasi la presenza colla soluzione di nitrato d'argento. Finalmente il metodo *Ragski* è ancor esso basato sulla decomposizione pirica del cloroforme e specialmente sulla colorazione azzurro-violetta che il cloro produce su di una cartina iodo-amidata. Perchè fra i prodotti della decomposizione per mezzo del calore del cloroformio si trovi cloro libero, i vapori cloroformici debbono essere affatto sce-

vri di umidità , perchè in caso contrario , come venne dimostrato dal *Rabuteau*, tutto il cloro del cloroforme trovasi trasformato in acido cloridrico.

Anche il metodo, che forma l'argomento di questa nota è fondato in parte sulla decomposizione pirica del cloroforme e sulla trasformazione totale del suo cloro in cloruro d'idrogeno. Se non che esso si differenzia dagli altri metodi anche in ciò che con questo io dimostro la presenza dell'acido cloridrico in modo assai diverso, ricorrendo ad una reazione cromatica brillante e sensibilissima. Il metodo, che io propongo è fondato sulla trasformazione dell'acido cloridrico in cloruro di rame e sulla proprietà, che questo ha di compartire alle fiamme una colorazione azzurro-violacea delle più vaghe (1).

Ora dirò delle condizioni nelle quali fa d'uopo porsi per utilizzare questa reazione nelle ricerche tossicologiche.

Innanzitutto si pongono entro storta tubulata il sangue, i visceri, l'urina, gli organi parenchimatosi ben tagliuzzati, il fegato cioè, la milza, e specialmente il cervello, che, come risulta dalle esperienze di *Ludger*, *Lallemand*, *Perrin e Harvy*, suol contenere nei casi di veneficio quantità di cloroforme relativamente più grande: alla storta si fa seguire un refrigerante alla *Liebig* e poi un palloncino di vetro portante nella sua tubulatura un tubo di sicurezza e posto entro miscuglio frigorifero. Si scalda la storta a 100° a bagno maria.

I vapori cloroformici assieme a quelli dell'acqua vanno a condensarsi nel refrigerante , dal quale in goccioline cadono entro il palloncino. Ecco ora in qual modo devesi procedere per dimostrare nel liquido stillato la presenza del cloroforme.

L'apparecchio destinato per questa dimostrazione si compone di una bottiglia a due colli , quale suolsi adoperare per isvolgere idrogeno. Essa contiene zinco purissimo; una delle tubulature porta un tubo caricatore che serve a farvi discendere dell'acido solforico diluito purissimo; per l'altro invece penetra un tubo piegato a squadra, il qual serve a congiungere questa bottiglia con altra pure a due colli, che contiene dell'acqua destinata a lavare il gaz idrogeno, che svolgesi dalla prima: dall'altra tubulatura di questa seconda bottiglia parte un altro tubo piegato a squadra, che la unisce e mette

(1) Gli altri sali di rame comunicano alla fiamma una colorazione verde. Il bromuro di rame impartisce alla medesima colorazione verde-oscuro; il ioduro invece una colorazione verde-erba.

in comunicazione con un'altra piccolissima a tre colli. Questo tubo si prolunga fino a quasi al fondo di essa.

La tubulatura media dell'ultima bottiglia porta un piccolo tubo caricatore, che anch'esso deve quasi toccar il fondo della medesima e deve servire a versarsi il liquido ottenuto dalla distillazione dei visceri. Per il terzo collo passa un altro tubo a squadra, che nel braccio orizzontale si congiunge con un altro tubo di diametro maggiore contenente a' suoi estremi del cotone in fiocchi cardato, e nel mezzo dei pezzetti di cloruro di calcio fuso e puro destinato a dissecare il gaz idrogeno ed i vapori cloroformici.

Infine a questo tubo essicatore fa seguito un altro tubo più piccolo e di diametro comune, il quale termina in punta affilata, sulla quale è innestato un beccuccio di platino. Descritto l'apparecchio dirò brevemente del modo di servirsene e delle norme da seguirsi nell'operazione. Per quanto riguarda allo svolgimento del gaz idrogeno sono indispensabili tutte le minute cautele, che vennero suggerite dal compianto *Prof. Comm. Selmi* per avere questo gaz allo stato della più grande purezza.

Epperò lo zinco non deve contenere arsenico, solfo e fosforo, impurità, che impartiscono alla fiamma dell'idrogeno colorazioni speciali. Inoltre la bottiglia a sviluppo d'idrogeno va tenuta immersa in un bagno d'acqua fredda, che deve rinnovarsi di frequente, acciò la temperatura del liquido in essa contenuto non oltrepassi i 30°, poichè a temperatura più elevata formerebbesi acido solfidrico per l'azione riduttrice dell'idrogeno sull'acido solforico. La quantità quindi di quest'acido dovrà essere tale da produrre uno sviluppo di gaz idrogeno, bensì regolare, ma non troppo vivo.

Volendosi procedere alla ricerca del cloroforme nel liquido stillato dei visceri si comincia a versare nella prima bottiglia, ossia in quella a svolgimento d'idrogeno e contenente già lo zinco, dell'acido solforico diluito in sei volte il suo peso d'acqua stillata e se ne impiega tanto che basti a svolgere tanto gaz capace di dare, acceso sulla punta affilata, in cui termina l'apparecchio, una fiamma lunga circa cinque millimetri.

Questa dev'essere pressochè incolore, e tagliata con una reticella di filo d'ottone o di rame, non deve assumere colorazione azzurro-violacea. Certi per questa prova, che il gaz idrogeno non contiene impurità capaci da comunicare alla fiamma tale colorazione, allora per mezzo del tubo caricatore della terza bottiglietta si fa discendere in questa il liquido prodotto dalla distillazione dei visceri e degli organi sospetti. L'idrogeno, gorgogliandovi entro, ne esporta i va-

pori di cloroforme. Se a questo punto si intercetta la fiamma colla reticella d'ottone o di rame a filo sottile ed a maglia fitta, essa prende tosto una colorazione violacea-azzurra delle più vaghe, simile a quella dei fuochi del Bengala e di splendore così vivo da abbagliare la vista quasi come la luce elettrica, nel mentre svolgonsi fumi di acido cloridrico.

Questo fenomeno cromatico si svolge anche con minime porzioni di cloroforme; esso mi venne presentato in tutto il suo splendore da 30 cc. di acqua stillata, che avevo dibattuto con una gocciolina appena visibile di cloroformio e nella quale ho fatto passare la corrente idrogenica. Per raccogliere i vapori cloridrici, constatarne le reazioni ed ottenere nello stesso tempo il su accennato fenomeno cromatico si introduce la fiamma dell'idrogeno entro un largo tubo, che ripiegandosi termina a coda di sorcio. Ad un terzo circa della lunghezza del suo braccio più largo orizzontale, partendo dall'apertura, questo tubo porta nel suo interno a guisa di diaframma verticale, una reticella di filo di rame o d'ottone; il braccio verticale, che va sempre più assottigliandosi, si congiunge col mezzo di un tappo con una delle tubulature di una bottiglia a due colli contenente soluzione di nitrato d'argento, e vi si introduce tanto, che la sua estremità rimanga per un certo tratto immersa nel liquido argenteo. L'altra tubulatura di questa piccola bottiglia si mette in comunicazione colla tubulatura superiore di altra bottiglia di capacità molto maggiore, piena d'acqua ed avente al fondo un'altra tubulatura munita di chiavetta. Quando l'apparecchio è in azione, si spinge l'apertura del tubo a coda di sorcio in avanti e vi si fa penetrare la punta affilata del tubo a sviluppo d'idrogeno fino al punto che la fiamma possa essere intercettata dalla reticella metallica verticale. Tosto che la fiamma abbia assunto la colorazione azzurro-violacea, si apre la chiavetta della bottiglia *Mariotte*. Nel mentre ne sorte l'acqua, i vapori prodotti dalla combustione dell'idrogeno e del cloroforme, fra i quali quelli d'acido cloridrico, vengono aspirati lungo il tubo a coda di sorcio e costretti a passare entro la bottiglietta contenente la soluzione di nitrato d'argento, la quale, sieno pur piccolissime le tracce di cloroforme esistenti nel liquido sottoposto alla corrente idrogenica, verrà intorbidata per formazione di cloruro d'argento. Con questa disposizione si potranno ottenere due prove ad un tempo della presenza dell'acido cloridrico, e quindi della esistenza del cloroforme. Un'altra prova non meno brillante e sensibile di questa sostanza venefica potrà aversi ricorrendo ad una bellissima reazione da me testè scoperta, nel mentre sottoponevo il limolo ad una

serie di ricerche onde trovar nuovi caratteri e nuovi mezzi di distinzione fra esso ed il fenolo che hanno pur tanti rapporti di analogia fra loro. Numerose e belle furono le reazioni cromatiche da me ottenute da questi due fenoli. Essi trovansi esposte in una mia memoria che sta pubblicandosi nel *Bollettino Farmaceutico* di Milano, e nel *Guglielmo da Saliceto* di Piacenza. Fra queste brillantissima fu quella che si svolse allorchè sciolta una piccolissima quantità di timolo in qualche goccia di cloroforme, aggiunti alla soluzione un pezzettino di potassa caustica ed agitai; dopo qualche istante di contatto la potassa, pur rimanendo indisciolta, si tinse alla superficie in un magnifico color rosso-violaceo che, agitando la miscela si comunicò al cloroforme. Se la proporzione del timolo o del cloroforme fosse estremamente tenue, la colorazione della potassa avverrebbe più tardi; però scaldando lievemente e con precauzioni, la miscela, essa si manifesta in tutta la sua intensità. Fu questa reazione che tentai e riuscii ad applicare anche alla ricerca tossicologica del cloroforme. Ed ecco in qual modo. Entro piccolo mortaio bene asciutto trituro e polverizzo assieme rapidamente un cristallino di timolo ed un pezzettino di pari volume di potassa caustica: pongo un po' di questo miscuglio nel fondo di un tubettino da saggio bene asciutto e di tal diametro, che in esso possa appena introdursi il tubo, che in punta affilata termina l'apparecchio a svolgimento di gaz idrogeno; faccio penetrare quest' ultimo entro il tubetto contenente il timolo e la potassa, e lo spingo tanto innanzi, che la punta affilata, dalla quale sorte l'idrogeno vada quasi a toccare il miscuglio sudetto.

Per tal modo il gaz, il quale ha gorgogliato nella bottiglia contenente il liquido, nel quale si sospetta il cloroforme, è costretto a passare in corrente sopra il miscuglio di potassa e timolo e a trasportare su di esso i vapori di cloroforme, se il detto liquido ne conteneva.

Dopo alcuni istanti esso si colorisce in violaceo-chiaro, che diviene più o meno vivace a seconda della proporzione di cloroforme trascinato dalla corrente gasosa.

Se la quantità ne fosse estremamente piccola potrebbe darsi, che la tinta violacea fosse appena visibile, o non si manifestasse punto; ma riscaldando lievemente e con cautela l'estremità del tubetto contenente il miscuglio di timolo e di potassa, la colorazione apparirebbe bella e vivace.

Seguendo il metodo da me proposto, tutte tre ad un tempo si possono ottenere le prove su descritte da proporzioni estremamente piccole di cloroforme.

Questo processo per la sensibilità, durata, e pel modo d'ottenere le reazioni s'accosta in qualche modo a quello di *Marsh* per la ricerca dell'arsenico. Ad evitare l'incomodo di due distinte operazioni e quindi il pericolo di perdite, invece di distillare i visceri a parte per raccogliere il liquido cloroformico, si potrebbe far passare la corrente idrogenica entro i visceri stessi tagliuzzati e posti insieme ai liquidi, che li accompagnano in una bottiglia a due colli scaldata a bagno maria a circa  $40^{\circ}$ . Per impedire, che le piccole quantità d'acido solforico, che potrebbero essere trascinate dalla corrente gassosa, decomponendo i cloruri dei liquidi animali, siano sorgente d'errore o di equivoco, fra la bottiglia a sviluppo d'idrogeno e quella contenente i visceri, si pone un tubo contenente pezzettini di potassa caustica; per trattenere poi il gaz solfidrico e il solfidrato d'ammonio, che potrebbero svolgersi dai visceri putrefatti, nella bottiglietta susseguente si pone una soluzione di nitrato d'argento, la quale gioverà anche a fissare tracce di cloruri, che fossero trasportati dal gaz idrogeno o di acido cloridrico, che per avventura potesse trovarsi libero nei visceri stessi. Anzi a togliere di mezzo qualunque dubbio, se i visceri avessero reazione acida, come può accadere pel ventricolo e pel succo gastrico, sarà ottima precauzione quella di neutralizzare esattamente il miscuglio dei visceri, e dei liquidi animali, innanzi di sottoporlo alla corrente d'idrogeno. Il restante dell'apparecchio sarebbe lo stesso, che venne or ora descritto.

Torna inutile il dire, che come il rame è reattivo del cloroforme, questo alla sua volta lo sarà di quel metallo e dei suoi sali. Questi, ad eccezione del cloruro, colorano la fiamma in verde, ma anch'essi presentati alla fiamma dell'idrogeno, che contenga vapori di cloroforme, trasformansi in cloruro e la colorano in azzurro-violaceo. Per la stessa ragione un sale di rame umettato con acido cloridrico impartisce alla fiamma la stessa colorazione, senza che il gaz idrogeno contenga vapori cloroformici. A primo aspetto sembrerebbe anche che il metodo da me proposto per la ricerca del cloroformio potesse egualmente applicarsi a quella dell'acido cloridrico libero, quando nella bottiglietta, a vece del liquido cloroformio si sottoponesse alla corrente idrogenica il liquido sospetto di contenere quell'acido; ma ciò non può essere, a meno che la soluzione cloridrica non sia concentrata. Il gaz idrogeno dai liquidi cloridrici quali possono presentarsi nei casi di veneficio, non trasporta questo gaz.

E non sarà difficile comprenderne la ragione, quando si rifletta alla grandissima affinità, che ha quel gaz per l'acqua cui assorbe

persino dall'atmosfera. Fra esso e l'acqua esiste un'attrazione più forte di quella, che s'eserciti fra l'acqua e la maggior parte degli altri gaz. Neppure la temperatura di  $100^{\circ}$  è sufficiente per iscacciare totalmente il gaz cloridrico dalla sua soluzione acquosa. La quantità di questo gaz, che è trattenuto dall'acqua è varia a seconda della temperatura, dimodochè a ciascuna temperatura corrisponderebbe un idrato speciale di acido cloridrico.

Facendo bollire una soluzione cloridrica si arriva ad un punto, in cui il residuo conserverà una composizione costante. Questo composto d'acido cloridrico e di acqua venne dal *Bineau* rappresentato colla formola  $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Ciò ne rende, ripeto, ragione del perchè il metodo superiormente descritto non possa applicarsi alla ricerca dell'acido cloridrico nei casi di veneficio.

La reazione cromatica fondata sulla formazione e combustione del cloruro di rame potrà anche servire come prova elegantissima della decomposizione pirica del cloroforme, allorchè nei Corsi occorra di dimostrare la verità del principio solito ad annunciarsi, discorrendo delle generalità di Chimica Organica, che cioè nei prodotti di sostituzione non manifestansi più le reazioni degli elementi costituenti, e che per costatarne la natura fa d'uopo ridurli alla forma minerale. Si è sempre praticato fin qui di dare questa dimostrazione, aggiungendo ad un po' di alcool alcune gocce di cloroformio, immergendo in questa soluzione alcoolica un po' di cotone raccomandato all'estremo di un filo di ferro, accendendo quest'ultimo raccogliendo con un bicchiere inumidito nell'interno con un po' d'acqua i prodotti gassosi della combustione e versando infine nel bicchiere una soluzione di nitrato d'argento. Ora non occorrerà far altro che versare nella boccia di lavatura del gaz idrogene una o due gocce di cloroformio e intercettare la fiamma con una reticella di filo di ottone per avere la più bella e brillante prova dell'esistenza del cloro nel cloroformio; capovolgendo poi sulla fiamma dell'idrogene un bicchiere inumidito e versandosi dopo alcuni istanti un pò d'acqua ed una soluzione di nitrato d'argento, se ne avrà una nuova conferma nella solita produzione di cloruro argentario.

Il metodo, che io propongo può servire alla ricerca del cloroforme, non solamente nei casi, in cui questo veleno venne propinato per ingestione, e nei quali esso può ottenersi per distillazione in gocciollette, ma bensì anche allorchè il veneficio venne consumato col mezzo delle inalazioni, nel qual caso le quantità di cloroforme sono sempre piccole e non condensabili in gocce.

Quando si possa disporre di qualche gocciolina di cloroforme,

oltre alle prove su riportate si potrà ricorrere anche a quella della colorazione rosso-ametista, che produce una piccolissima particella di iodio, sciogliendovisi; ed anche alla soluzione alcoolica di soda e all'anilina, colle quali sostanze scaldato il cloroforme trasformasi in isonitrile, riconoscibile al suo odore talmente caratteristico da non potersi confondere con quello di altre sostanze.

---

**Una cera ed una sostanza butirrosa dell'epicarpio  
della drupa dell'ulivo;**

**del Dr. EUSTACHIO MINGIOLI.**

---

Studiando le sanze delle ulive nel 1877 (1) m'imbattei in una sostanza solida, che era sciolta dall'etere etilico, e che dopo in questa soluzione era precipitata dal solfuro di carbonio, nel quale era poco solubile; quindi ho voluto vedere il posto anatomico-organografico di detta sostanza nella drupa, se normale, o se fosse un prodotto patologico di detto frutto. La ricerca è stata intrapresa sopra tre varietà di ulive.

Si sono separate meccanicamente le varie parti anatomiche costituenti il frutto; la sostanza in esame ha presentato la sua sede nell'epicarpio, del quale costituisce circa la metà del peso; la quantità varia secondo le diverse varietà di olive, alcune delle quali sono più ricche, altre più povere, e quasi in ragione diretta dello spessore dell'epicarpio medesimo, che è variabile nelle diverse varietà di olive.

La estrazione è stata fatta, tenendo l'epicarpio in digestione a freddo nell'etere, il quale poi si è separato per distillazione.

Appena estratta la sostanza ed impura si è presentata butirrosa-cerosa, colorata di un giallo a sfumature verdastre e talvolta di un debole rossiccio.

Si è cercato purificarla con varii tentativi; è riuscito più proficuo quello di slattarla coll'alcool a 90° e caldo; ed alla temperatura fra i 30° ed i 40° quasi tutta la materia colorante è stata asportata dall'alcool. Portando questo all'ebollizione, la sostanza primitiva si è suddivisa in due altre sostanze, una solubile a caldo nell'alcool bollente a 90° e l'altra insolubile, fondendosi.

(1) Annuario della R. scuola sup. di agricoltura in Portici 1878, Studii sulle sanze delle ulive del Dr. Eustachio Mingioli. pag. 127.



Si è decantata la parte solubile; questa raffreddandosi ha precipitato una sostanza polverosa: la parte restata insolubile col raffreddamento si è rappresa come una gelatina semifluida e pastosa.

La prima, comprimendola fra le dita, si ammassava come la cera delle api, avendo un sapore molto simile alla stessa, mentre l'altra, gustandola presentava un sapore analogo a quello della glicerina.

Lasciate esposte all'aria le due sostanze, la solida non ha subito alterazioni di sorta; la pastosa-butirrosa si è fortemente rancidificata. Da queste prime indagini ho potuto vedere, che erano due sostanze perfettamente distinte.

Ho voluto provare il grado di solubilità della sostanza semifluida nell'alcool, ed ho osservato, che in tre cento volte il proprio volume di alcoole a 90° bollente era solubile. Lasciato poi raffreddare l'alcool, si è depositata in goccioline di aspetto madreperlaceo molto rifrangibili la luce; e poi, ammassate di nuovo, ripresentavano in massa tutti i caratteri fisici della materia butirrosa-semifluida primitiva.

Si è parimenti ridisciolta più volte la sostanza polverosa nelle stesse condizioni, e dopo il raffreddamento si è ottenuta sempre solida e polverosa, precipitandosi dalle soluzioni concentrate alcooliche; perciò abbiamo potuto conchiudere che la sostanza grassa da noi ottenuta coi primi trattamenti constava assolutamente di due materie distinte.

Osservato che la sostanza butirrosa-semifluida era fortemente e facilmente rancidificabile, ho voluto vedere se era possibile non farla rancidificare tenendola sotto l'alcool; ed ho notato che quantunque si trovasse in queste condizioni, pure si rancidificava anzi divenendo più fluida e trasparente prendeva l'apparenza fisica dell'albume di uova; mentre l'altra, la polverosa, tenuta del pari nell'alcool, non si è affatto nè alterata nè modificata.

Nel fare questa separazione fra le due sostanze la materia primitiva diveniva, sempre più, meno agglomerante, secondo che l'una veniva separata dall'altra; donde ho potuto conchiudere che in natura, per essere mescolata, la semifluida-butirrosa tiene in dissoluzione la solido-polverosa.

Notata la presenza di queste sostanze ed i loro caratteri più notevolmente distintivi, ho voluto cercare quale fosse la loro natura.

Dagli studii già fatti dai diversi autori sulle cere dei vegetali, specialmente di quelle delle frutta a superficie liscia e lucente, comin-

ciando da Proust (1), Chevreul, Paravey (2), ecc. sino ad A. Abene che la rinvenne nella *Benincasa cerifera*, ho potuto rilevare, che nessuno degli autori si era occupato della cera delle ulive, la sostanza solida polverosa delle quali mi sembrava tale per la sua natura.

Ho voluto gli stessi trattamenti usare sopra gli epicarpîi delle frutta studiate da Proust, come quelli delle ciriege, delle susine, ed ho trovato che la natura di esse non differiva da quella da me estratta dall'epicarpio delle olive, che solo per l'odore speciale, che ricordava l'aroma del frutto da cui furono estratte. Ho voluto ancora osservare qualche altro epicarpio di altre frutta non studiate da altri autori, come quello del *Solanum lycopersicum*. I tentativi non sono stati infruttuosi, avendone ottenuta una rossiccia, come il colore della bacca medesima, ma molto sbiadita; il suo odore era quello delle solanacee, e specialmente della specie da cui proveniva.

Ricordando gli studî del Mulder (3) sulle sostanze cerosi da lui studiate, e confrontando i caratteri da lui assegnati a queste sostanze, ho potuto vedere che erano molto consimili a quelli da me osservati tanto nelle sostanze cerosi delle susine, delle ciriege, del pomodoro, quanto in quella estratta dalle ulive.

Laonde non esito a riaffermare che la sostanza polverosa sia una cera analoga, come pure tutte queste sostanze non sono che la stessa cosa, o non differiscono che per il loro punto di fusione, il quale in gran parte dipende dal grado di purificazione, a cui si porta la sostanza, essendochè le meno pure sono più fusibili.

Una risposta più decisiva su quest'ultimo apprezzamento la daremo facendo su più vasta scala gli esperimenti, riprendendo comparativamente gli studî su tutte le sostanze cerosi finora estratta dai diversi autori. Il giudizio testè dato si fonda solo sopra alcune cere, già estratte ed in piccola quantità; ma fatti gli studî su quantità maggiori, il giudizio sarà più esatto e severo.

#### *Proprietà fisiche della sostanza polverosa-cerosa.*

La sostanza purificata si presenta solida, sotto forma di scaglie polverose compatte, di colore bianco leggermente gialliccio, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, pochissimo solubile nel solfuro di car-

(1) Comp. rend. XVI, pag. 863.

Dictionnaire de Chimie. M. H. Klaproth. Tom. II, pag. 144.

(2) Comp. rend. t. XXX, 1850, pag. 53.

(2) Mulder. Journ. fur. prakt. Chem. t. XXXII, pag. 172.

bonio, solubilissima nell'etere, nel cloroformio, nell'essenza di terebentina e nella benzina.

Il sapore è simile a quello della cera delle api. Bruciata s'infiamma spandendo un odore analogo a quello che produce la cera delle api nelle stesse condizioni, lasciando un residuo carbonoso sopra la lamina di platino. Fonde fra  $98^{\circ}$  e  $100^{\circ}$ .

Paragonato il suo punto di fusione a quello delle altre cere vegetali già studiate, si trova in un punto intermedio, come osservasi dalla tavola seguente:

Proust. Cera delle bucce d' uva	. . . .	fonde a $+ 35^{\circ},00$
Chevreul » delle foglie dei cavoli	. . . .	» $+ 75^{\circ},00$
Mulder » dell'epicarpio delle sorbe	. . . .	» $+ 83^{\circ},00$
Mingioli » delle olive	. . . .	» fra $+ 98^{\circ}$ e $+ 100^{\circ}$
Abbene » della zucca cerifera	. . . .	» $+ 150^{\circ},00$
Proust » delle piante da foraggio	. . . .	» $+ 200^{\circ},00$

Non è stato possibile determinare esattamente il peso specifico sia per la piccola quantità che era disponibile, sia per il suo stato polveroso; è però quasi vicino a quello dell'acqua. Non credendo esatti i risultati avuti, non si pubblicano, studierò questa proprietà sopra maggiori masse di sostanza. Proust per la cera estratta dalle bucce dei granelli d' uva, trovò il peso specifico eguale ad 1,0150 (1)

**Proprietà chimiche.** L'ac. solforico concentrato, versato sopra la sostanza in un vetro di orologio, ne presenta una reazione caratteristica. Esso l'attacca profondamente trasformandola in una massa color ruggine, la quale dopo 3 o 4 ore diviene di colore ametista, sbiadito, quindi bruno, l'ac. solforico diluito la spappola a freddo; ma riscaldandoli insieme, si forma da principio una colorazione violetta-ametista, la quale divenendo sempre più intensa si trasforma in blu e quindi in nero.

L'ac. nitrico la rende più pastosa e l'ammassa.

Riscaldati insieme la colora in giallo poi in bruno, appena evaporato l'acido nitrico la sostanza s'infiamma e brucia. L'ac. nitrico diluito agisce con minore energia.

L'ac. cloridrico concentrato non l'altera, ma sotto la sua azione spande un odore di cera delle api; il diluito agisce con minore effetto.

(1) Dictionnaire de Chimie par. M. H. Klaproth torn. II. Paris 1810, pag. 134.

Gli acidi acetico, ortofosforico e metafosforico non l'attaccano; però i due ultimi la trasformano in una massa glutinosa.

La potassa caustica e la soda ne formano una pasta-glutinosa, che ha l'odore del sapone ordinario.

*Proprietà fisiche e chimiche della sostanza semifluida butirrosa.*

Questa sostanza si distingue dalla precedente per il suo stato fisico, essendo *semifluida butirrosa*; ed essendo meno solubile nell'alcool, specialmente a freddo; è facilmente resinificabile all'aria. Solubile in 300 volte il suo volume nell'alcool bollente. Diviene fluida e trasparente tenuta in digestione nell'alcool a 90°, ed a freddo, ed in queste condizioni diviene anche rancida colore di albume d'uova. Niuno odore ottenuta di fresco; di rancido dopo pochi giorni estratta. Di sapore dolciastro, quand'è fresca; di sapore aspro, irrancidita.

Di consistenza sciropposa più della glicerina. Macchia la carta come tutte le sostanze grasse. Si solidifica a  $+ 5^{\circ}$ .

Il suo peso specifico non è stato bene determinato.

È insolubile nell'acqua; solubilissima nell'etere, cloroformio, benzina e nell'essenza di terebentina. Pochissimo solubile nel solfuro di carbonio.

È molto untuosa al tatto; esposta all'aria mantiene per qualche tempo la sua fluidità: ma irrancidendo diviene più gialliccia ed intensa nella sua consistenza, aumentando di volume (1).

Le reazioni ottenute su questa sostanza con gli stessi reattivi adoperati precedentemente, sono state perfettamente conformi a quelle ottenute sulla sostanza polverosa-cerosa.

Dagli studii finora fatti su queste due sostanze, possiamo concludere, che la polverosa sia una di quelle sostanze che andrebbe nella categoria delle cere vegetali di Proust, Chevreul e di Mulder, e la seconda si avvicina di molto alle sostanze grasse propriamente dette.

Dal Laboratorio di Chimica Generale della R. Scuola Sup. d'Agricoltura in Portici.

(1) Riprenderemo gli studii fatti del Cloé sopra altre sostanze grasse, comparativamente alla nostra in esame, determinandone l'aumento di peso che essa subisce.

**Biossido di molibdeno;**

**del Dr. F. MAURO e R. PANEBIANCO.**

---

Per preparare il biossido di molibdeno vi sono parecchi metodi.

Bucholz l'ottenne riempiendo di molibdato ammonico un crogiuolo ed esponendolo, dopo averlo ben coperto, ad un forte calore. Questo ossido formato dall'anidride molibdica a spese dell'idrogeno dell'ammoniaca, si presenta in laminette cristalline, con splendore metallico e colore rosso carico; il peso specifico è 5,66.

Berzelius l'ottenne riscaldando il molibdato sodico secco (il quale può contenere senza inconveniente un eccesso di soda) con cloruro ammonico, e lo descrive come una polvere di color bruno-carico, che appare porpora e brillante alla luce diretta del sole.

Si può pure ottenere in polvere riscaldando all'aria il molibdeno o il suo sesquiossido; o riscaldando al rosso in una corrente d'idrogeno l'anidride molibdica, il molibdato mercurioso, trimolibdato potassico o sodico.

Ullik fu il primo ad ottenere il biossido di molibdeno in piccoli cristalli fondendo il trimolibdato sodico, in un crogiuolo di porcellana, ed aggiungendovi pezzettini di zinco. Il biossido preparato così si presenta in cristalli azzurro-violetti per riflessione come l'indaco sublimato, traslucidi e rosso violetti per trasparenza.

Noi allo scopo di preparare cristalli misurabili e compararli a quelli degli altri biossidi, abbiamo immaginato un nuovo metodo.

Si fonde in un crogiuolo di platino della capacità di 50 c.c. circa, nel piccolo forno Perrot una miscela formata con gr. 14,4 circa di anidride molibdica, ottenuta per calcinazione d'hole dal molibdato ammonico ordinario, 14 gr. di carbonato potassico privo d'acqua, e 7 gr. di anidride borica: dai numeri dati si scorge facilmente che il miscuglio è fatto nella proporzione  $K_2O : MoO_3 : B_2O_3$ .

Tre o quattro ore di fuoco bastano per ottenere i cristallini di biossido di molibdeno, avendo cura di lasciare raffreddare il crogiuolo nel forno.

I cristallini, che si trovano disseminati nella massa fusa, dalla quale si separano trattandola con acqua distillata a b. m., si lavano prima con ammoniaca, poi con acqua, in seguito con acido cloridrico e finalmente con acqua distillata. Essi sono principalmente dei prismetti a sezione quadrata a facce brillanti, che con l'aiuto della lente si scorgono in generale irregolarmente terminati alle estremità.

Una preparazione ci ha dato per 14,4 gr. di anidride molibbdica 5 gr. circa di biossido in cristalli.

Per la buona riuscita dell'operazione è utile mettere il coperchio al crogiuolo, e badare che la pressione del gas non sia inferiore a m. 0,018; che se la temperatura è poco elevata si avrà una massa fusa rossastra nella quale si trova poca polvere cristallina di biossido di molibdeno, e trattando con acqua si separa una sostanza rosso di ruggine, simile all'ossido idrato ferrico, la quale è del biossido idrato di molibdeno.

Studiati i cristallini abbiamo trovato che essi appartengono al sistema dimetrico  $c = 0,5774$ .

Le forme osservate sono: (110), (100), (510), (001), (101), (201), (301), (401), (111), (332), (221), (211), (311), (312), (532), (411), Fig. 1.

Le combinazioni osservate sono: (110), (111), Fig. 2; (110), (101) Fig. 3; (110) (111) (211) Fig. 4; (110) (211) (101) (111) Fig. 5; (110) (100) (111) (301) (332) (411) (001) Fig. 6; (110) (100) (510) (111) (221) (101) (201) (401) (211) (311) (312) (532) Fig. 7.

*Calcolato degli angoli con l'impiego dei minimi quadrati.*

$$I. c' = 0,593921$$

Angoli	Misurati	Calcolati	$+d'$ (1)	$-d'$	$d'^2$
110 : 211	41°.18'	40°.44	34		1156
211 : $\bar{2}\bar{1}\bar{1}$	41. 33	41. 51		18	324
101 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	63. 34	64. 47		73	5329
111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	78. 13	80. 03		110	12100
111 : 211	18. 30	18. 33		3	9
111 : 301	39. 26	39. 30		4	16
110 : 301	52. 13	51. 56	17		289
111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	53. 02	54. 04		62	3844
110 : $\bar{1}\bar{1}\bar{0}$	41. 39	40. 20	79		6241
110 : 111	51. 07	49. 58	69		4761
110 : 101	68. 50	68. 50*	0	0	0
				$\Sigma d'^2 (2)$	34069

(1)  $+d$  = differenza positiva;  $-d$  differenza negativa;  $d^2$  = quadrato della differenza; (2)  $\Sigma d^2$  = somma dei quadrati delle differenze.

II.  $c'' = 0,570223$ 

Angoli	Misurati	Calcolati	$+d''$	$-d''$	$d''^2$
110 : 211	41° 18'	41° 42'		24	576
211 : $\bar{2}\bar{1}\bar{1}$	41. 33	41. 12	21		441
101 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	63. 34	62. 50	44		1936
111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	78. 13	77. 46	27		729
111 : 211	18. 30	18. 23	7		49
111 : 301	39. 26	39. 06	20		400
110 : 301	52. 13	52. 21		8	64
111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	53. 02	52. 42	20		400
110 : $\bar{1}\bar{1}\bar{0}$	41. 39	41. 02	37		1369
110 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	51. 07	51. 07*	0	0	0
110 : 111	68. 59	69. 29		39	1521
$\Sigma d''^2$					7485

III.  $c = 0,5774$ 

Angoli	Misurati medie	Limiti	n (1)	Calcolati	$+d$	$-d$	$d^2$
110 : 211	41° 18	41° 11' — 41° 22',5	3	41° 24'		6	36
211 : $\bar{2}\bar{1}\bar{1}$	41. 33	— —	1	41. 25	8		64
101 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	63. 34	63. 20 — 63. 45	4	63. 26	8		64
111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	78. 13	— —	1	78. 28		15	225
111 : 211	18. 30	— —	1	18. 26	4		16
111 : 301	39. 26	— —	1	39. 14	12		144
110 : 301	52. 13	52. 11 — 52. 15	2	52. 14		1	1
111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	53. 02	— —	2	53. 08		6	36
110 : $\bar{1}\bar{1}\bar{0}$ Fig. 8	41. 39	41. 23 — 41. 55	4	41. 25	14		196
110 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	51. 07	50. 20 — 52. 11	8	50. 46	21		441
110 : 101	68. 50	68. 41 — 69. 39	9	69. 18		28	784
110 : $\bar{1}\bar{1}\bar{0}$ Fig. 9	75. 38	— —	1	75. 32 (2)			
$\Sigma d^2$							2007

(1)  $n$  = numero degli spigoli misurati.(2) L'angol  $\bar{1}\bar{1}\bar{0}$  : 110 del geminato fig. 9, fu aggiunto quando il lavoro

Piani di geminazione osservati: (101) Fig. 8 e (301) Fig. 9.

Come si vede dai quadri di sopra si ha essendo costante :

$$1. \ 110 : 101 = 68^{\circ} 50'; \ c' = 0,593921; \ \Sigma d'^2 = 34.069$$

$$2. \ 110 : 111 = 51^{\circ} 07'; \ c'' = 0,570223; \ \Sigma d''^2 = 7.485$$

$$3. \ \text{---} \quad \text{---} \quad c = 0,5774; \ \Sigma d^2 = 2.007$$

perciò  $\Sigma d^2 < \Sigma d''^2 < \Sigma d'^2$  e  $c = 0,5774$  è la costante più probabile.

È interessante di notare che dagli angoli della combinazione (110) (211) (111) (101) Fig. 5 si ha

$$c = 0,578172$$

Angoli	Misurati	Calcolati
110 : 211	41°.22',5	41°.22',5
211 : $\bar{2}\bar{1}1$	41. 33	41. 33
110 : 111	50. 42	50. 42

Come si vede il valore di  $c$  più probabile non differisce da questo che a meno di 0,001.

I cristalli sono opachi, anche quelli esilissimi o laminari.

Lo splendore fra il metallico e l'adamantino.

Il colore fra il rosso di rame e il grigio di piombo. Esaminata con la lente diroscopica la luce riflessa sulle facce di dimensioni maggiori, cioè su quelle del prisma di 1° ordine (110), si vedono le due immagini: rossa di rame una, grigia di piombo l'altra.

Le dimensioni dei cristalli variano da 1m.m. a 3m.m. per la lunghezza nel senso dell'asse verticale  $c$ ; e da  $\frac{1}{20}$  a  $\frac{1}{4}$  di millimetro per lo spessore nelle direzioni normali a quest'asse. Qualche volta le facce della forma (110) sono molto inegualmente sviluppate ed allora i cristalli pigliano l'aspetto di sottilissime lamelle allungate nel senso dell'asse  $c$ .

I prismi (100) e (510) sono sempre a facce lineari e spesso incompleti. In generale, come si è detto, i cristalli sono anche incompletamente terminati, e salvo le facce delle forme (110), (111), (211), (101), (301) che generalmente sono visibili e che riflettono

era compito e non entra nel calcolo coi minimi quadrati: il detto geminato fu trovato nei cristalli di un'ultima preparazione.



più o meno bene, tutte le altre facce delle altre forme osservate, sono solo visibili con la lente, non riflettono che malissimo, e furono determinate con le zone.

Qualche angolo fra le dette forme poté essere misurato con approssimazione, e fra gli altri citiamo quello 110:  $510 = 33^{\circ}.24'$  ( $33^{\circ}.41'$  teoria) media di 20 letture oscillanti fra i limiti  $33^{\circ}.18'$  a  $33^{\circ}.49'$ .

Il peso specifico dei detti cristalli è di 6,44 (temperatura  $16^{\circ}$ ). Dallo studio di questo biossido si deduce che esso ha molta analogia coi biossidi del gruppo della Cassiterite, infatti le forme (110), (100), (111), (101), (001) ed il piano di geminazione (101) sono comuni alla cassiterite ed al rutilo: il piano di geminazione (301) è comune coi cristalli di rutilo.

La tavola seguente mostra le relazioni fra i tre biossidi dimetrici

Formole	P. mol.	P. spec.	Vol. mol.	Costante $c$	Differenza
Sn O <sub>2</sub>	150	6,7	22	0,6724	0,0282 0,0668
Ti O <sub>2</sub>	80	4,2	19	0,6442	
MO O <sub>2</sub>	128	6,44	20	0,5774	

Quantunque la differenza fra la costante del rutilo e quella del biossido di molibdeno sia piuttosto considerevole (1) pure avuto riguardo alle analogie di sopra dette particolarmente al piano di geminazione (301) si potrebbe considerare il biossido di molibdeno isomorfo al rutilo e perciò facente parte del gruppo dei biossidi dimetrici di stagno, rutenio, titanio ed anche dello zirconio (2).

(1) Se si dà alla forma (101) del nostro biossido, il simbolo (335), forma esistente nella cassiterite, la costante diviene  $c = 0,6814$  che differisce da quella della cassiterite per meno di 001: però in questo modo orientati i cristalli di biossido di molibdeno perderebbero ogni analogia con quelli di cassiterite, e vieppiù con quelli di rutilo ai quali (agli aciculari) rassomigliano anche per l'aspetto; di più i simboli delle altre forme si complicherebbero inutilmente.

(2) Nel Krystall Kunde del Frankenheim pag. 71 troviamo nella serie isomorfa dei solfati cromati seleniati di argento ammonio dimetrici misurati dal Mitscherlich il solfato di platino ammonio misurato dal Sella, e la differenza fra la costante di questo solfato col solfato di argento ammonio è maggiore della differenza fra la costante del rutilo e quella del biossido di molibdeno.

Terminiamo questo lavoro dando le analisi del biossido di molibdeno da noi preparato.

1<sup>a</sup> gr. 0,4156 di Mo O<sub>2</sub> diedero gr. 0,4674 di Mo O<sub>3</sub>.

2<sup>a</sup> gr. 0,5948        „        „        gr. 0,6729        „

Ossia per 100 di Mo O<sub>2</sub>.

1<sup>a</sup> 112,46 di Mo O<sub>3</sub> } media 112,44 di Mo O<sub>3</sub>.  
2<sup>a</sup> 112,42        „        }

Questo risultato ci conferma che il peso atomico del molibdeno è piuttosto 96 e non 92, Infatti adottando l'ultimo numero si avrebbe per 100 parti di Mo O<sub>2</sub>, 112,90 di Mo O<sub>3</sub> mentre quando al molibdeno si dà il peso atomico di 96 allora si ha per 100 di Mo O<sub>2</sub>, 112,50 di Mo O<sub>3</sub>; ciò che è confermato dalle nostre analisi che s'accordano con quelle di Ullik, la media delle quali è 112,34 di Mo O<sub>3</sub> per 100 di Mo O<sub>2</sub>.

**Intorno alla decomposizione dell'acido ossalico  
per azione dell'acqua regia;**

**di ANTONIO LONGI.**

Il caso frequentissimo della perdita dell'acido ossalico nell'esecuzione di una analisi qualitativa, soprattutto per parte di chi non è molto esperto nelle ricerche analitiche, mi fece venire il dubbio che dipendesse spesso dai metodi analitici oggi più usati, per i quali l'acido ossalico venisse posto in condizioni tali da rimanere in parte o totalmente scomposto.

Coi metodi in uso, generalmente si pone la sostanza da analizzare in contatto di mescolanze di acidi nitrico e cloridrico e quindi era naturale che io subito pensassi che la principal causa, per cui l'acido venisse perduto, fosse l'azione dell'acqua regia su di esso.

È noto che l'acido ossalico può venire scomposto od abbruciato per molti agenti fisici e chimici, come per l'azione del calore (1) per l'azione del cloro (2), del bromo (3) dell'acido ipocloroso (4),

(1) Gay Lussac — Ann. de chim. et phys. t. XLVI, p. 218 — Lorin — Bull. de la Soc. chim. t. XXV, p. 518.

(2) Anthon — Repert. 59, 342.

(3) Cahours — Ann. de chim. et de phys. t. XIX, p. 486.

(4) L. Gmelin — Handb. der organ. chem. t. IV, p. 823.

dell'acido iodico e periodico (1) dell'acido cromico, dei perossidi di piombo, di manganese, di nichel e di cobalto, (2) del permanganato di potassio (3) e di molte altre sostanze direttamente od indirettamente ossidanti per le quali, la quantità maggiore o minore di acido ossalico che può venire scomposto, è dipendente o dalla temperatura o dal tempo o dalla maggiore o minore quantità di sostanza ossidante colla quale l'acido ossalico trovasi a contatto.

Per diverse esperienze ho potuto convincermi che, quando l'acido ossalico sia combinato col ferro, col manganese, o col cromo, oppure si trovi mescolato con un sale di questi metalli e la loro mescolanza venga posta in contatto con acido nitrico, dopo un certo tempo, dipendente e dalla temperatura e dalla quantità di quest'ultimo acido, tutto l'acido ossalico trovasi scomposto. Riguardo agli ossalati di ferro o di manganese è facile spiegare questo fenomeno quando si pensi che, l'acido nitrico trasformerà sempre gli ossalati ferroso e manganoso in ossalati ferrico e manganico i quali tenderanno incessantemente a ritrasformarsi in sali al minimo liberando anidride carbonica (4).

Relativamente poi all'ossalato di cromo, non so ancora se il fenomeno si deva ad una alternativa di reazioni inverse, come per il ferro ed il manganese, il certo si è che, quando si adopera acido nitrico di una densità maggiore a 1,2, tutto il cromo viene trasformato in acido cromico.

Non ho trovato che altri si sia occupato di conoscere se l'acido ossalico venga o no decomposto dall'acqua regia e fino a qual punto possa giungere tale decomposizione, perciò ho istituite delle esperienze atte a risolvere tale questione, nelle quali esperienze, siccome il mio scopo precipuo era quello di giovare alla analisi qualitativa, ho posto l'acido ossalico in condizioni simili, se non identiche, a quelle nelle quali si pone costantemente la sostanza da analizzare nel condurre un metodo sistematico.

Ho sperimentato coll'acido ossalico libero, coll'ossalato ferroso e coll'ossalato calcico.

I. Per l'acido ossalico libero, ne feci due soluzioni di differente titolo: ne presi 5 c.c. e li mescolai con 10 c.c. di acido cloridrico

(1) Beuckiser — Ann. der chem. und. pharm. 13, 167.

(2) Döbereiner e Winkelblech — Ann. der chem. und pham. 13, 168.  
Böettger — J. pr. chem. 8, 477.

(3) Pean de Saint-Gilles — Bull. de la soc. chim. P. I, p. 499.

(4) Döbereiner — Schw. 62,90.

( $\delta$ . 1,11) 5 c.c. di acido nitrico ( $\delta$ . 1,205) od inversamente, e feci bollire la mescolanza per 5 minuti, o fino a quasi totale evaporazione del liquido (circa 10 minuti). Aggiunsi ammoniaca e portai il liquido a 50 c.c., ne feci 5 porzioni di 10 cc. ciascuna e determinai la quantità di acido ossalico rimasto indecomposto, aggiungendo a ciascuna porzione un differente numero di c.c. di una soluzione titolata di cloruro di calcio a basso titolo. Dopo conveniente riposo filtrai e determinai, con soluzione di cloruro di calcio e di ossalato di ammoniaca, quale, delle varie quantità di cloruro di calcio impiegate, era stata sufficiente per precipitare esattamente tutto l'acido ossalico contenuto in ciascuna delle cinque porzioni. Per differenza quindi, ottenni la quantità dell'acido ossalico abbruciato.

II. Per l'ossalato ferroso, ne feci una soluzione titolata, impiegando, per discioglierlo, la minor quantità possibile di acido nitrico diluitissimo e con tale soluzione condussi le esperienze come con quelle di acido ossalico libero; solamente dovetti cambiar il metodo di determinazione. Precipitai, cioè, il ferro con ammoniaca e quindi l'acido ossalico, nel liquido filtrato, con cloruro di calcio; raccolsi l'ossalato calcico e dall'ossido calcico ottenuto per arroventamento, dedussi la quantità dell'acido ossalico rimasto indecomposto e quindi, per differenza, quello abbruciato.

III. Per l'ossalato calcico, ne pesai quantità differenti, per ciascuna esperienza, alle quali aggiunsi 5 c.c. e quindi operai esattamente come per l'acido ossalico libero e l'ossalato ferroso. Precipitai con ammoniaca l'ossalato rimasto indecomposto, e dalla quantità di quest'ultimo, valutato allo stato di ossido calcico, determinai per differenza l'acido ossalico abbruciato.

I risultati di queste esperienze si trovano registrati nei tre seguenti quadri. Il primo contiene i risultati delle esperienze nelle quali furono impiegati 10 c.c. di acido cloridrico ( $\delta$ . 1,11), 5 c.c. di acido nitrico ( $\delta$ . 1,205) e fu fatto bollire la mescolanza per 5 minuti.

Il secondo quelli delle esperienze nelle quali furono impiegati 5 c.c. di acido cloridrico ( $\delta$ . 1,11), 10 c.c. di acido nitrico ( $\delta$ . 1,205) e fu pure fatto bollire per 5 minuti.

Il terzo quelli delle esperienze nelle quali furono impiegati 10cc. di acido cloridrico ( $\delta$ . 1,11), 5 c.c. di acido nitrico ( $\delta$ . 1,205) e nelle quali l'ebollizione fu protratta fino a quasi totale evaporazione del liquido (circa 10 minuti).

## QUADRO PRIMO

<i>Acido ossalico</i> 1 <sup>a</sup> Serie	Acido ossalico impiegato	Acido ossalico abbruciato		Prodotto fra l'acido ossalico impiegato e l'acido ossalico abbruciato	
			medie		medie
Esperienza 1 <sup>a</sup> α	0,130745475	0,053365	0,053365	0,00697	0,00697
" 1 <sup>a</sup> β		0,050697		0,00662	
" 1 <sup>a</sup> γ		0,056033		0,00732	
" 1 <sup>a</sup> δ		0,053365		0,00697	
2 <sup>a</sup> Serie					
Esperienza 1 <sup>a</sup> α	0,2775006	0,024014	0,024681	0,00664	0,00684
" 1 <sup>a</sup> β		0,026882		0,00640	
" 1 <sup>a</sup> γ		0,021346		0,00592	
" 1 <sup>a</sup> δ		0,026682		0,00740	
<i>Ossalato ferroso</i>					
Esperienza 1 <sup>a</sup> α	0,36575	0,019813	0,019654	0,00724	0,00718
" 1 <sup>a</sup> β		0,01821		0,00666	
" 1 <sup>a</sup> γ		0,02094		0,00765	
<i>Ossalato calcico</i>					
Esperienza 1 <sup>a</sup> α	0,753904 0,410794 0,464917	0,007788		0,00587	0,00603
" 1 <sup>a</sup> β		0,014536		0,00597	
" 1 <sup>a</sup> γ		0,013391		0,00622	

## QUADRO SECONDO

<i>Acido ossalico</i> 1 <sup>a</sup> Serie	Acido ossalico impiegato	Acido ossalico abbruciato		Prodotto fra l'acido ossalico impiegato e l'acido ossalico abbruciato	
			medie		
Esperienza 2 <sup>a</sup> α	0,130745475	0,053365	0,052031	0,00697	0,00680
" 2 <sup>a</sup> β		0,048028		0,00627	
" 2 <sup>a</sup> γ		0,056033		0,00732	
" 2 <sup>a</sup> δ		0,050697		0,00662	
2 <sup>a</sup> Serie					
Esperienza 2 <sup>a</sup> α	0,2775006	0,024014	0,026015	0,00666	0,00721
" 2 <sup>a</sup> β		0,029351		0,00814	
" 2 <sup>a</sup> γ		0,029351		0,00814	
" 2 <sup>a</sup> δ		0,021346		0,00592	
<i>Ossalato ferroso</i>					
Esperienza 2 <sup>a</sup> α	0,3657	0,01901	0,02035	0,00695	0,00744
" 2 <sup>a</sup> β		0,02142		0,00783	
" 2 <sup>a</sup> γ		0,02062		0,00754	
<i>Ossalato calcico</i>					
Esperienza 2 <sup>a</sup> α	0,615144 0,508006 0,414075	0,009653		0,00593	0,00598
" 2 <sup>a</sup> β		0,012605		0,00640	
" 2 <sup>a</sup> γ		0,01362		0,00562	

## QUADRO TERZO

	Acido ossalico impiegato	Acido ossalico abbruciato	Prodotto fra l'acido ossalico impiegato e l'acido ossalico abbruciato
<i>Acido ossalico</i>			
<i>1<sup>a</sup> Serie</i>			
Esperienza 3 <sup>a</sup> α	0,130745475	0,061370	media 0,064288
» 3 <sup>a</sup> β		0,064038	
» 3 <sup>a</sup> γ		0,067706	
» 3 <sup>a</sup> δ		0,064038	
<i>2<sup>a</sup> Serie</i>			
Esperienza 3 <sup>a</sup> α	0,2775006	0,029351	0,030685
» 3 <sup>a</sup> β		0,032019	
» 3 <sup>a</sup> γ		0,034687	
» 3 <sup>a</sup> δ		0,026682	
<i>Ossalato ferroso</i>			
Esperienza 3 <sup>a</sup> α	0,36575	0,02319	0,02335
» 3 <sup>a</sup> β		0,02351	
» 3 <sup>a</sup> γ		0,02335	
<i>Ossalato calcico</i>			
Esperienza 3 <sup>a</sup> α	0,604109	0,011476	0,00693
» 3 <sup>a</sup> β	0,416404	0,015824	0,00658

Dai risultati di queste esperienze rimase dunque assolutamente provato che, tanto l'acido ossalico libero che combinato viene in parte abbruciato per l'azione delle mescolanze di acido nitrico e cloridrico.

Ma possiamo ancora andare più oltre, perchè i risultati ottenuti portano ancora ad ammettere che, le quantità di acido ossalico che si abbruciano, in condizioni perfettamente identiche, siano molto probabilmente subordinate ad una determinata regola cioè: « le quantità di acido ossalico abbruciate sono in ragione inversa delle quantità di acido ossalico disciolte in un medesimo volume di solvente. »

Infatti: se vera è questa regola, si dovrà avere un prodotto costante moltiplicando la quantità di acido ossalico impiegato per la quantità di acido ossalico abbruciato.

Facendo questi prodotti nelle esperienze sull'acido ossalico 1<sup>a</sup> α, 1<sup>a</sup> β, 1<sup>a</sup> γ, 1<sup>a</sup> δ (1 Serie), si ottengono dei numeri assai vicini a 0,007 la cui media è 0,00697; nelle esperienze corrispondenti della 2<sup>a</sup> Serie, si ottengono dei numeri pure vicini a 0,007 la cui media è 0,00684.

Nelle esperienze 2<sup>a</sup> α, 2<sup>a</sup> β, 2<sup>a</sup> γ, (1<sup>a</sup> Serie) si ottengono pure dei numeri assai vicini a 0,007 la cui media è 0,0068, ed in quelle corrispondenti della 2<sup>a</sup> Serie numeri un poco più di scordi ma la cui media è 0,00731. Questi numeri non solo concorrono ad

ammettere il rapporto inverso accennato, ma ancora che, purchè non varii il volume del liquido, la quantità dell'acido ossalico che si abbrucia rimane costante ancora invertendo le quantità di acido nitrico e cloridrico. Questo fatto viene confermato ancora dai risultati delle esperienze sull'ossalato ferroso e sull'ossalato calcico.

Per l'ossalato ferroso si hanno nelle esperienze  $1^{\alpha}\alpha$ ,  $1^{\alpha}\beta$ , e  $1^{\alpha}\gamma$  dei prodotti la cui media è 0,00718, e nelle  $2^{\alpha}\alpha$ ,  $2^{\alpha}\beta$ , e  $2^{\alpha}\gamma$ , 0,00744, dai quali numeri si può dedurre che, l'acido ossalico nell'ossalato ferroso si abbrucia in quantità uguale all'acido ossalico libero.

Per l'ossalato calcico si hanno dei numeri assai vicini a 0,006. La loro media nelle esperienze  $1^{\alpha}\alpha$ ,  $1^{\alpha}\beta$ , e  $1^{\alpha}\gamma$  è 0,00603, e nelle  $2^{\alpha}\alpha$ ,  $2^{\alpha}\beta$ , e  $2^{\alpha}\gamma$ , è 0,00598, le quali medie pure ci inducono ad ammettere la grande probabilità della regola enunciata e di più ci provano che, quando l'acido ossalico è in combinazione col calcio risente meno l'azione ossidante dell'acqua regia che quando è libero o combinato con un metallo (come il ferro) con cui abbia affinità minore.

Nelle esperienze  $3^{\alpha}\alpha$ ,  $3^{\alpha}\beta$ , ecc. tanto sull'acido ossalico libero che allo stato di ossalato ferroso, si ottengono per medie dei prodotti dei numeri vicini a 0,0085, e nelle  $3^{\alpha}\alpha$ , e  $3^{\alpha}\beta$  sull'ossalato calcico due numeri assai vicini fra di loro la cui media è 0,00676, i quali numeri, oltre a comprovare come vere o probabilissime tutte le deduzioni che abbiamo tolte dalle esperienze  $1^{\alpha}\alpha$ ,  $2^{\alpha}\alpha$  e successive, dimostrano ancora che, la quantità di acido ossalico che si abbrucia aumenta, se aumenta la durata dell'azione dell'acqua regia su di esso.

Per queste esperienze dunque, istituite unicamente a provare se l'acido ossalico veniva o no abbruciato dall'acqua regia, risulta esser molto probabile che le quantità di acido ossalico che si abbruciano in condizioni perfettamente identiche, siano subordinate alla regola accennata; però convengo essere, forse, le mie esperienze non sufficienti abbastanza a dimostrare definitivamente la regola, la cui assoluta dimostrazione potrebbe venire fornita sperimentando in modo differente da quello da me seguito, da esperienze cioè nelle quali si fossero potute allontanare le molte cause di errore alle quali mi sono trovato io inevitabilmente di fronte.

In condizioni di analisi dunque, l'acido ossalico non viene che in parte decomposto per l'azione dell'acqua regia, ma ho ripetutamente provato che la sua decomposizione può giungere ad essere completa quando, insieme all'acqua regia agiscano sopra di esso altre sostanze ossidanti fra cui principalissime l'acido cromico ed i perossidi.

In ordine a ciò dunque, sarebbe utile di introdurre delle modificazioni sul metodo di ricerca dell'acido ossalico e su quello di analisi dei corpi che precipitano coll'ammoniaca.

Limitandomi qui a parlare solamente dell'acido ossalico dirò che, per sfuggire da qualunque causa di perdita, si deve compiere la sua ricerca nella sostanza primitiva, quando appunto non abbia ancora subito l'immediato contatto delle sostanze che sono capaci di decomporlo. Per ciò fare si pose in un matraccino una piccola quantità della sostanza primitiva con 20 c.c. circa di soluzione di carbonato di sodio, si fa bollire per due o tre minuti e si filtra a caldo. Al liquido filtrato si aggiunge solfuro idrico fino a completa precipitazione dei metalli che potessero essere passati in soluzione, si separa il precipitato e nel liquido si ricerca l'acido ossalico.

Pisa — Dal laboratorio di Chimica generale della R. Università.

---

#### **Azione della cloridrina solforica sul nitrocimene :**

**di TEODORO LEONE.**

---

Su 40 grammi di nitrocimene bene asciutto, contenuto in un pallone munito di apparecchio a ricadere, si fecero gocciolare grammi 80 di cloridrina solforica.

La massa andavasi colorando, prima in rosso, poi in rosso-bruno ; notavasi sviluppo di calore e svolgimento di acido cloridrico. Si riscaldò indi, per quasi mezz'ora, a b. m., ed allora la reazione avveniva molto più rapida e lo sviluppo di acido cloridrico era abbondantissimo.

Si fece raffreddare e riposare per 24 ore: la massa era omogenea e sembrava molto più densa della stessa cloridrina solforica.

Aggiungendo acqua si separò al fondo un piccolo strato oleoso che, distillato in una corrente di vapore, si constatò essere nitrocimene inalterato.

Constatata, in una piccola porzione delle acque acide, la formazione di un solfacido del nitrocimene, si trasformò tutto in sale baritico neutralizzando le acque con carbonato baritico. La soluzione filtrata, svaporata a piccolo volume, lascia questo sale sotto forma di un residuo cristallino, solubilissimo nell'acqua e colorato.

Si fece quindi bollire, per scolorarlo, con carbone animale e si cristallizzò da un miscuglio bollente di acqua ed alcool. Il sale si



depositò, col raffreddamento, in cristalli ben definiti, consistenti in aghi setacei che si aggruppavano a stelle.

Dopo una seconda cristallizzazione si sottopose all'analisi, la quale diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,7031 di sostanza a  $115^{\circ}$ , in una corrente d'aria secca, perdettero gr. 0,088 di acqua.

II. gr. 1,2594 di sostanza a  $115^{\circ}$  perdettero gr. 0,1511 di acqua.

III. gr. 0,6876 di sostanza a  $115^{\circ}$  perdettero gr. 0,0813 di acqua.

IV. gr. 0,2995 di sale secco fornirono gr. 0,1482 di solfato baritico.

V. gr. 0,2567 di sale secco fornirono gr. 0,1282 di solfato baritico.

VI. gr. 0,1911 di sale secco fornirono gr. 0,094 di solfato baritico.

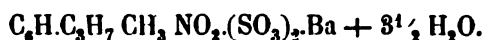
VII. gr. 0,1845 di sale secco fornirono gr. 0,09 di solfato baritico.

cioè %:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Acqua	12,51	12,0	11,82	—	—	—	—
Bario	—	—	—	29,08	29,33	28,88	28,67

Questi risultati portano ad ammettere che si sia formato un bisolfacido del nitrocimene e che il suo sale di bario cristallizzi con  $3\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Per la formula:



si calcola infatti %

Acqua	11,73
Bario nel sale secco	28,90

Una determinazione di solfo ha confermato questo modo di vedere: gr. 0,2047 di sale secco, per ossidazione secondo il metodo di Carius, fornirono gr. 0,198 di solfato baritico.

Cioè % 13,28 mentre si calcola 13,50 %.

Questo sale, come fu accennato, cristallizza in aghi finissimi, bianchi; è solubilissimo nell'acqua, pochissimo solubile nell'alcool ordinario, affatto insolubile nell'alcool assoluto.

Il sale di piombo fu preparato, sciogliendo il sale baritico nell'acqua, soprasaturando con acido solforico diluito e facendo bollire, il liquido filtrato, con carbonato di piombo.

La soluzione filtrata si fece svaporare a piccolo volume e si ottenne un liquido sciropposo, solubilissimo nell'acqua, pochissimo solubile nell'alcool. Dal solito miscuglio di acqua ed alcool difficilmente, e dopo varii tentativi, si poté ottenere il sale cristallizzato in aghi

meno netti di quelli del sale baritico, ma molto ad essi somiglianti nelle altre proprietà

All'analisi fornì i seguenti risultati:

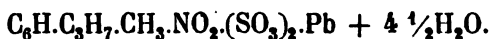
I. gr. 1,1590 di sostanza perdettero gr. 0,1447 di acqua.

II. gr. 0,1856 di sale secco fornirono gr. 0,1040 di solfato di piombo.

Cioè %:

	I	II
Acqua	12,48	—
Piombo nel sale secco	—	38,25

Per la formula:



si calcola %:

Acqua	12,93	—
Piombo nel sale secco	—	38,16

Non sono riuscito ad ottenere cristallizzato l'acido libero.

R. Università di Palermo. Dicembre 1881.

**Intorno ai cristalli che si depongono sugli zinchi  
nelle pile Leclanché;**

**di A. LONGI.**

Il cloruro di zinco-ammonio  $\text{ZnCh}_2 + 2\text{NH}_3$  cristallizza in lamine madreperlacee appartenenti al sistema monoclinico. Il Privoznit (1) esaminò i piccoli cristalli che si depongono sugli zinchi delle pile Leclanché e trovò appunto che essi erano costituiti da cloruro di zinco-ammonio ed ammise che esso si formasse secondo questa equazione:

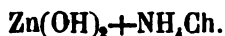


Secondo il Divers (2) invece (che pure esaminò questi cristalli)

(1) Poggend. Annal. t. CXLII.

(2) Ad. Wurtz = Dict. de Chim.

essi sarebbero una combinazione di idrato di zinco e di cloruro ammonico



Ora, riordinando io alcune pile Leclanché che già da un anno funzionavano, ed avendo osservato che i cristalli che si erano depositi sugli zinchi erano rombododecaedri molto appariscenti ed avevano quindi forma decisamente differente da quelli descritti da Privoznit, pensai subito che essi potessero avere una composizione differente da quelli esaminati da quest'ultimo e da Divers.

All'analisi qualitativa essi mostrarono essere composti da acido cloridrico, ammoniaca e pochissimo zinco.

### *Analisi quantitativa*

Per il cloro feci tre determinazioni precipitandolo e valutandolo allo stato di cloruro di argento.

Per l'ammoniaca feci pure tre determinazioni: due, eliminando l'ammoniaca colla distillazione con potassa e facendola assorbire da una determinata quantità di acido solforico titolato; l'altra, precipitando l'ammoniaca col cloroplatinato idrico e deducendo la quantità di essa dal peso della spugna di platino.

Per lo zinco feci una sola determinazione, precipitandolo col solfuro ammonico e calcinando il solfuro di zinco in contatto coll'aria per trasformarlo in ossido.

Ecco i risultati:

gr. 0,8112 di cristalli	dettero	gr. 0,53146 di cloro	= 65,515 %
• 0,7949	•	• 0,527	• = 66,297 •
• 0,842	•	• 0,5538	• = 65,771 •
media = 65,861 %			

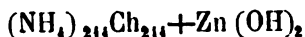
gr. 0,936 di cristalli	dettero	gr. 0,2994 di ammoniaca	= 31,987 %
• 1,471	•	• 0,4743	• = 32,243 •
• 0,7973	•	• 0,24656	• = 30,924 •
media = 31,718 % corrispon. al 33,583 •			

di ammonio.

gr. 2,182 di cristalli dettero gr. 0,0135 di ossido di zinco = 0,618 % corrispondente al 0,497 % di zinco.

Volendo ammettere che questa piccola quantità di zinco fosse

parte integrante della molecola del corpo esaminato, la formula più semplice che a questo corpo si potrebbe assegnare sarebbe



infatti.

	calcolato	trovato
ammonio	33,391	33,583
cloro	65,855	65,816
ossido di zinco	0,616	0,618
acqua	0,136	
	<hr/> 99,998	

Ma tale formula non può essere ammessa, quindi evidentemente i cristalli esaminati erano formati da cloruro ammonico e lo zinco non v'era contenuto che per impurità. Calcolando infatti come cloruro ammonico si ha:

	calcolato	trovato
ammonio	33,644	33,583
cloro	66,355	65,816
	<hr/> 99,999	

Il cloruro ammonico, dalle sue soluzioni acquose, cristallizza più specialmente in piccoli cubi od ottaedri i quali quasi costantemente si aggruppano insieme in modo da assumere l'aspetto di piumette.

Disciolsi una certa quantità dei miei cristalli ed abbandonai la soluzione alla evaporazione spontanea. Dopo più di due mesi essa aveva deposto dei cristalli i quali esaminati al microscopio si rivelarono per ottaedri. Raccolsi questi cristalli, li lavai, ed esaminatili, non trovai in essi traccia di zinco.

Il corpo da me esaminato era, dunque, cloruro ammonico il quale, per le speciali condizioni nelle quali si era deposto, aveva assunto una forma insolita, perchè quantunque compatibile col cubo e coll'ottaedro, pure non mi è riuscito riscontrare che altri mai abbia ottenuto il cloruro ammonico, dalle sue soluzioni acquose, in forma di rombododecaedri, forma nella quale si trova di sovente cristallizzato in natura e di cui sono esempio i nitidi e trasparentissimi cristalli di cloruro ammonico ritrovati dal Prof. Silvestri nei fumajoli dell'Etna, e quelli che frequentemente furono da altri ritrovati sul Vesuvio.

Pisa, dal laboratorio di Chimica generale della R. Università.

## Sui volumi molecolari e la loro determinazione;

di ROBERTO SCHIFF,

---

Nel 1855 H. Kopp pubblicò il suo classico lavoro sui volumi molecolari chiamati anche volumi specifici.

Dividendo il peso molecolare di una sostanza liquida pel suo peso specifico al punto di ebollizione riferito all'acqua a 4° o a 0°, egli ottenne dei valori che nelle serie omologhe mostrarono delle differenze circa costanti per ogni aumento di  $\text{CH}_2$  nel peso molecolare. Confrontando i volumi specifici di sostanze delle quali i pesi molecolari differivano o di un atomo di H, o di O, di Cl, o di Br, o di N, ecc. cercava di determinare il volume atomico di ognuno di questi elementi, per potere così calcolare il volume molecolare di nuove sostanze. Difatti in molti casi i volumi molecolari trovati sperimentalmente e quelli calcolati mediante i valori assegnati da Kopp ai diversi elementi, coincidevano assai bene; in altri casi invece si verificavano delle differenze molto notevoli.

Kopp aveva fatto vedere che alcuni elementi, come l'ossigeno e lo zolfo possono assumere due volumi atomici diversi, secondo la funzione loro nell'interno alla molecola. Così trovò che un atomo di ossigeno il quale legasse fra loro due atomi di carbonio, oppure fosse contenuto in un gruppo ossidrilico, avesse il volume atomico 7,8 mentre un ossigeno di un gruppo  $\text{=C=O}$  avesse il volume 12,2.

Era dunque da aspettarsi, che le relazioni fra il volume molecolare e la concatenazione atomica avrebbe potuto essere di grande aiuto per stabilire la costituzione delle sostanze organiche, e nei composti saturi della serie grassa la concordanza fra i volumi molecolari trovati e calcolati è spesso notevole.

La cosa cambia però se noi confrontiamo il volume molecolare di una sostanza che abbia, come noi diciamo, uno o più legami doppi fra carbonio e carbonio, col volume che si calcolerebbe mediante le costanti date da Kopp. Pare che non solamente l'ossigeno, lo zolfo e l'azoto occupino volumi diversi secondo la loro diversa funzione nella molecola, ma che anche altri atomi come il carbonio e fors'anche l'idrogeno stesso possano variare di valore; ed in genere non vi è nessuna ragione per credere che un dato atomo in qualunque sua combinazione porti sempre con sé lo stesso contin-

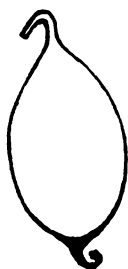
gente del volume totale, mentre non vi saranno forse mai due casi nei quali questo atomo abbia la stessissima funzione nella molecola (1).

Prima dunque che la determinazione del volume specifico possa riuscire un ausiliare veramente importante nello studio della concatenazione degli atomi, bisogna che con estesissimi lavori vengano decise le quistioni ora accenate.

L'unico metodo sperimentale conosciuto fino a questi ultimi anni per determinare il peso specifico dei liquidi, al loro punto di ebollizione, era quello di Kopp, basato sull'uso dei dilatometri, il quale però richiede apparecchi troppo costosi e calcoli troppo lunghi per poter divenire familiare alla pratica giornaliera del laboratorio.

Spinto da questa considerazione N. Ramsay (2) propose qualche tempo fa un metodo di facile esecuzione che consiste nel pesare al proprio punto di ebollizione la quantità di liquido che riempie una boccetta di capacità conosciuta. Descriverò brevemente questo metodo. Un'ampolla di vetro a collo capillare e curvato ad un-

Fig. 1.



cino (vedi fig. 1) dopo essere stata pesata piena d'aria, viene pesata completamente piena d'acqua di una temperatura conosciuta: con questo dato si calcola il volume del vaso a 0° e il peso dell'acqua che lo riempirebbe a questa temperatura. Dopo averlo vuotato e seccato, si riempie del liquido da studiare e si sospende per mezzo di un filo di platino nell'interno di un tubo sul fondo del quale si fa bollire una certa quantità dello stesso liquido.

I vapori di questo involgono la boccetta e comunicano la loro temperatura alla sostanza contenutavi. Questa riscaldandosi si dilata ed esce dal collo ricurvo in forma di gocce. Quando il liquido ha preso esattamente la temperatura dei vapori nei quali è immerso, ossia quando per un certo tempo non si vedono più staccarsi delle goccioline, si tira su l'ampolla, si asciuga, si lascia raffreddare e si pesa. Si hanno così tutti i dati per calcolare il peso specifico richiesto, solo bisogna ancora tener conto della dilatazione del vetro e del peso dell'aria che riempie la boccetta quando questa viene pesata prima dell'operazione. Invece di fare queste correzioni, l'autore pre-

(1) Faccio notare che anche H. L. Buff, F. D. Brown, Thorpe, Ynngfeisch, e Vollmar hanno fatto simili considerazioni.

(2) Jour. Chem. Soc. 1879, p. 463.

ferisce di determinare il peso specifico dell'acqua distillata a 100° e di cercare con quale coefficiente deve moltiplicare il suo risultato, perchè venga a concordare coi risultati ottenuti da Regnault e da Kopp per l'acqua a 100°. Egli trova che questo coefficiente è di 0,00015 per ogni grado e se ne serve per correggere tutti i risultati dei suoi esperimenti. Dimodochè la formola definitiva per questo metodo sarà:

$$\frac{W'}{(1+0,00015 t) W}$$

$W'$  = peso del liquido nella boccetta.

$W$  = peso dell'acqua che riempie la boccetta a 0°.

Adoperando il metodo ora descritto per farmi un giudizio sulla sua esattezza ho preferito di non usare questo coefficiente e di applicare invece le correzioni volute tanto per la dilatazione del vetro, quanto per il peso dell'aria, che era, per la boccetta da me impiegata, di gr. 0,011 tenuto conto della temperatura e della pressione.

La formola impiegata diventa così :

$$\frac{W'}{(1 + 0,00025 t) W}$$

Per il vaso impiegato trovai :

Capacità a 0° = 11,6865 c.m.<sup>3</sup>

Peso dell'acqua a 0° = 11,68517 gr.

Feci i seguenti saggi :

#### I. *Acqua* p. eboll. 100,1° C.

Peso della sostanza 11,1794 gr.

Peso specifico a 100,1° relativamente all'acqua a 0° = 0,9543

Secondo Rossetti dovrebbe essere 0,95865

#### II. *Cloroformio* 63°

	I	II
Peso della sostanza	gr. 16,4058	gr. 16,4031
Peso specifico al p. eboll.	1,4019	1,4017
Mentre Ramsay aveva trovato	1,3954	
Pes. mol. = vol. mol.	85,24	85,25
Secondo Ramsay	85,6	
Calcolato secondo Kopp	84,9	

III. *Epicloridrina* 116°, pressione 752,2 mm.

	I	II
Peso della sostanza	gr. 12,3505	gr. 12,3458
Peso spec. al p. eboll.	1,0538	1,0533
$\frac{M}{D}$ . . . . .	87,77	87,81
Calcol. sec. Kopp.	94,1	

Come si vede, i risultati sono abbastanza concordanti fra loro non però coi valori calcolati secondo Kopp, ma ciò non ostante mi sono convinto che questo metodo, anche applicandovi le dovute correzioni e non impiegando il coefficiente di Ramsay, ha tuttavia alcuni inconvenienti piuttosto gravi e che la sua esattezza in molti casi lascia assai da desiderare, come vedremo in appresso.

Gli inconvenienti inerenti al metodo sono i seguenti. Molti liquidi, anche che siano stati bolliti a lungo prima dell'operazione, trovandosi nel vasetto ed avvicinandosi al loro punto di ebollizione sviluppano delle piccole bollicine che vanno a radunarsi nella parte superiore della capillare ricurva e spingono fuori un volume corrispondente di liquido, alterando così il risultato; e siccome non v'è modo di togliere queste bollicine dal loro posto, non rimane che da ricominciare l'operazione. In alcuni casi ho dovuto far questo per molte volte di seguito specialmente trattandosi di idrocarburi o di altre sostanze assai volatili.

Un'altro inconveniente è che quando dal collo è cascata l'ultima goccia, rimane qualche volta una gocciolina piuttosto considerevole aderente all'estremità del tubo, aumentando così il peso del liquido. Oppure avviene che l'ultima goccia cascando trascina seco una piccola porzione di liquido lasciando vuota parte del collo curvo.

Questo caso però non si verifica quando è molto capillare l'estremità del collo.

Infine poi l'operazione del riempire e del vuotare di questa boccetta, non è un'operazione molto comoda e può avvenire che avendo fatto bollire nella boccetta qualche goccia di una sostanza che bolla a temperatura elevata e dopo espulsa l'aria, immergendo il collo della boccetta nel vaso che contiene il resto della sostanza, questo collo si crepa pel brusco raffreddamento.

Per tutte queste ragioni abbandonai il metodo di Ramsay dopo molte operazioni fallite, ma non volendo abbandonare il lavoro che io mi ero proposto di fare, mi adoperai ad elaborare un nuovo me-



todo di più facile esecuzione del primo, ed essendo riuscito a trovarne uno che in quanto alla facilità di esecuzione ed all'esattezza richiesta parmi assai soddisfacente, mi permetto di descriverlo nelle seguenti pagine.

Mentre il metodo di Ramsay si può chiamare « a volume costante » il mio si dovrà chiamare « a volume variabile ». La boccetta da me impiegata ha la forma di un piccolo dilatometro. La

Fig. 2.

figura 2<sup>a</sup> la mostra in grandezza naturale.

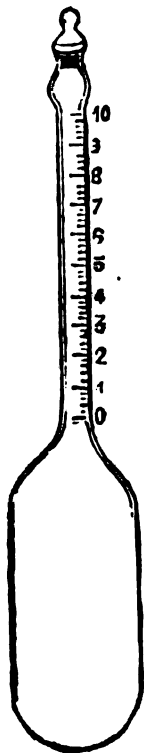
La graduazione fu fatta come segue:

Pesata la boccetta vuota, s'immerge nella neve e si riempie di mercurio puro distillato fino al principio del collo dove è segnato il numero 0°.

Quando tutto ha preso bene la temperatura 0° e che il menisco del mercurio è tagliato esattamente dalla linea 0, si prende fuori, si asciuga e si pesa. Da alcune determinazioni che tra loro differivano appena di qualche unità nella quarta decimale e dopo fatta la correzione per il peso dell'aria, che è di gr. 0,0091, trovai dividendo il peso trovato per il peso specifico del mercurio a 0°, che la capacità del bulbo era di c.m.<sup>3</sup> 7,6263 a 0°.

Rimessa la boccetta piena di mercurio fino a 0° nella neve, s'introduce nel collo gr. 1,359 di mercurio che, essendo 13,59 il peso specifico del metallo, occuperanno lo spazio di un decimo di centimetro cubo. s'immerge tutto il collo nella neve e dopo qualche tempo s'indica il limite superiore del filo metallico col numero 10.

Lo spazio intermedio fra lo zero ed il dieci è diviso in 10 parti uguali segnate coi numeri progressivi 0,1,2,3.....10 ognuna delle quali corrisponderà ad  $\frac{1}{100}$  di c.m.c. Ognuno di questi intervalli è diviso in 5 parti uguali corrispondenti ad  $\frac{1}{500}$  di c.m.c., ma esse sono abbastanza larghe da potere con grande facilità e precisione leggere il millesimo del c.m.c., senza far uso di lente. Se dunque un liquido nella boccetta arriva col suo menisco ad un punto qualunque della capillare, io vedo a colpo d'occhio quanti centesimi e quanti millesimi di c.m.c. vi si trovano sopra il punto 0°. Di più conosco esattamente la capacità del vaso fino al punto 0°, e così colla semplice addizione io posso leggere il volume d'un liquido con la precisione del millesimo del c.m.c.



Questo piccolo apparecchio mi venne egregiamente eseguito dal signor. Dr. Geissler di Bonn, ma come è ben naturale non è possibile di avere la graduazione scrupolosamente esatta ed era perciò necessario di determinare l'errore e di stabilire una piccola tavola di correzione.

Quest'ultima per il mio strumento risultò come segue:

	I	II
Peso corretto del mercurio fino al punto zero della scala $t=0^{\circ}$	gr. 103,6863	gr. 103,6879
Capacità del bulbo fino al punto zero della scala $t=0^{\circ}$	c.m.c. 7,6262	c.m.c. 7,6264
Capacità media del bulbo $t=0^{\circ}$	7,6263	
Peso del mercurio dal punto $0^{\circ}$ fino al punto 10 nel collo $t=0^{\circ}$	gr. 1,4460	gr. 1,4140
Capacità di tutta la scala capillare 1—10, $t=0^{\circ}$	c.m.c. 0,1063	
Capacità di ognuno delle 10 divisioni	c.m.c. 0,01063	
Ogni millesimo di centimetro cubico della scala diventa così	c.m.c. 0,00106	

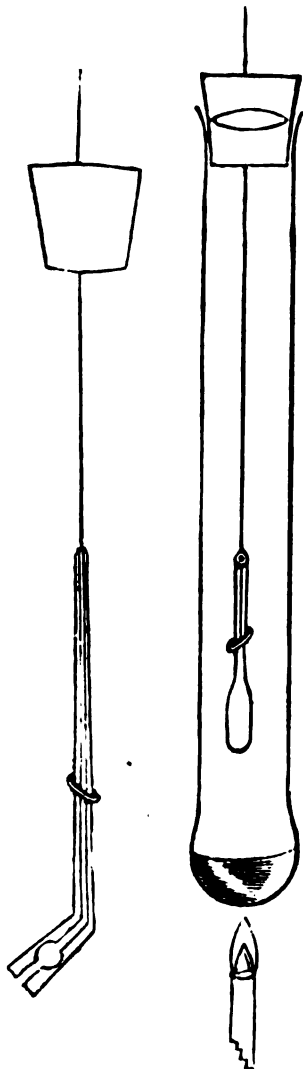
Per eseguire la determinazione del peso specifico di un liquido al suo punto di ebollizione, si riempie la boccetta del liquido da studiare e attaccandola alla pinzetta (fig. 3) la si sospende entro un manicotto di vetro, simile a quello impiegato nella determinazione delle densità di vapore col metodo di V. Meyer (fig. 4). Sul fondo del manicotto si fa bollire una piccola quantità (10-15 c.m.c.) dello stesso liquido. I vapori involgono la boccetta e si condensano sulle pareti del mantello, assai al di sopra di questa.

Col riscaldamento il liquido nel bulbo si dilata, riempie la capillare graduata e sgorga dalla boccetta. Quando si crede (dopo alcuni minuti) che il liquido abbia raggiunta la sua temperatura di ebollizione, mediante il tappo al quale è attaccata la pinza, si alza la boccetta fino all'orlo superiore del manicotto, si immerge una pipetta capillare nel collo della boccetta e chiedendo col dito la pipetta se ne estrae tanta sostanza, che il menisco del liquido rimanga in un punto qualunque della capillare graduata, indi si ribbassa subito la pipetta, immergendo nuovamente il piccolo strumento nei vapori della sostanza che bolle sul fondo del manicotto. Dopo pochi istanti si vede che il menisco nella capillare prende una posizione fissa, immobile, prova che il liquido nella boccetta ha preso esattamente

la temperatura dei vapori che la involgono. Dopo esservi bene assicurati della stabilità del menisco, si nota la sua posizione sulla scala della capillare, dalla quale, mediante

Fig. 3.

Fig. 4



la piccola tavola di correzione menzionata, si deduce subito il volume occupato dal liquido al suo punto di ebollizione, indi si estrae la boccetta dal manicotto, vi si mette il tappino e dopo asciugata e raffreddata, si pesa. Giacchè il peso della boccetta vuota è conosciuta, così trovo per differenza il peso del liquido che alla temperatura  $t^\circ$ , occupava il volume  $V_t$ , il quale peso dovrà correggersi per il peso dell'aria contenuta nella boccetta vuota. Questa correzione, per le temperature alle quali ho lavorato, porta un aumento di gr. 0,0082-0,0080. Io ho così tutti i dati per calcolare il peso specifico al punto di ebollizione, riferito all'acqua a  $0^\circ$  o a  $4$  gradi.

Per ragioni di comodità di calcolo ha preferito di prendere come termine di confronto l'acqua a  $4^\circ$  C.

Il volume del liquido a  $t^\circ$ , io l'ho misurato sopra un vaso graduato a zero, per conoscere dunque il peso di un uguale volume di acqua a  $4^\circ$ , bisogna ch'io corregga questo valore per la dilatazione del vetro ( $K$ ), ossia che moltiplichi per l'espressione  $[1 + K(t-4)]$  e la cifra che esprime il volume ridotto a  $4^\circ$  esprimerà nello stesso tempo il peso in grammi dello stesso volume di acqua a  $4^\circ$ , dimodochè si calcolerà il peso specifico del liquido al proprio punto di ebollizione riferito all'acqua a  $4^\circ$  secondo

la semplice formula :

$$\text{P.sp.}_t = \frac{P}{V_t [1 + K(t-4)]}$$

$P$  = peso del liquido nella boccetta.

$V_t$  = volume apparente che occupava questo liquido alla temperatura  $t^\circ$ .

Rimane a determinare il coefficiente di dilatazione del vetro, che costituisce la mia boccetta.

Fu eseguita questa determinazione pesando il mercurio che riempie la boccetta fino ad un dato punto, prima a zero e poi alla temperatura dell'ebollizione dell'acqua, impiegando per questo ultimo caso un apparecchio riscaldatore simile a quello di Regnault per verificare il punto 100 dei termometri.

Peso del mercurio a 0° gr. 103,1025

Peso del mercurio a 100,4 ° 103,4576

Capacità a 0 (c) c.m.c. 7,7292

Capacità a 100,4 (C) ° 7,7457

$$K = \frac{C-c}{ct} = 0,000021$$

Confesso che questo coefficiente di dilatazione è assai piccolo, giacchè per i vetri ordinari i valori usualmente impiegati sono :

$$0,000023-25$$

Prima di riferire alcune determinazioni di pesi specifici e di volumi molecolari, eseguiti con questo metodo farò osservare :

1) Che tutte le temperature sono state misurate con termometri verificati, esattamente divisi in decimi di grado e forniti come normali dalla casa Lenoir e Forster. Nel fare le diverse misure i termometri erano sempre interamente immersi nei vapori.

2) Che si è preceduto col massimo scrupolo nel purificare le diverse sostanze per non impiegare possibilmente che sostanze pure e di un punto di ebollizione affatto costante.

3) Che in quello che segue userò questi simboli di abbreviazione:  
 $P$  = Peso del liquido nella boccetta.

$P.sp.,^t$  = Peso specifico al punto di ebollizione  $t$  riferito all'acqua a 4°.

$\frac{M}{D}$  = Volume molecolare ossia peso molecolare diviso per il peso specifico.

Nel riferire i diversi volumi molecolari darò i valori che si ottengono 1) calcolando  $M$  coi pesi atomici corretti di Stass, 2) coi pesi atomi usuali a suo tempo impiegati da Kopp, 3) il valore che si otterrebbe, calcolando il volume molecolare delle sostanze mediante i volumi atomici o per meglio dire, mediante le costanti fornite da Kopp. Queste costanti sono :

C = 11    O = 7,8 oppure 12,2    Cl = 22,8  
 H = 5,5    S = 23,0    ,    28,6    Br = 27,8

Per assicurarmi dell'esattezza del metodo, feci da prima due determinazioni del peso specifico dell'acqua al suo punto di ebollizione, giacchè questo valore è esattissimamente conosciuto, grazie ai lavori di Kopp e di Rossetti. Secondo questi esso è di:

0,958650 a 100° riferito all'acqua a 4°

I. *Acqua* p. eboll. 100°,3, B = 768,1 mm.

	I	II
$V_{100^{\circ}3}$	= c.m.c. 7,6306	c.m.c. 7,6783
$V_4$	= „ 7,6460	„ 7,6936
$P$	= gr. 7,3316	gr. 7,3714
$P.sp.,^{100^{\circ}3}$	= 0,9588	0,9587
$\frac{M}{D}$	{ Stass. 18,73 18,77	18,73 18,77
	Calc. sec. Kopp 18,8	

Si vede che il mio risultato differisce da quello di Rossetti e di Kopp, appena di una unità nella 4<sup>a</sup> decimale il che mi sembra risultato molto soddisfacente, avuto riguardo che è ottenuto mediante un metodo che non esige che di un quarto d'ora per tutta la determinazione.

II. *Elere acetico* p. eboll. 74,3.

	I	II
$V_{74,3}$	= c.m.c. 7,7007	c.m.c. 7,70388
$V_4$	= „ 7,7120	„ 7,7152
$P$	= gr. 6,3394	gr. 6,3421
$P.sp.,^{74,3}$	= 0,8220	0,8220
$\frac{M}{D}$	{ Stass 106,81 107,05	106,81 107,05
	calc. sec. Kopp 108	

III. *Cloroformio* 63°.

	I	II
$V_{63}$	= c.m.c. 7,7146	c.m.c. 7,6369
$V_4$	= „ 7,7240	„ 7,6462
$P$	= gr. 10,8762	gr. 10,7676
$P.sp.,^{63}$	= 1,40808	1,4082
$\frac{M}{D}$	{ Stass 84,56 84,86	84,56 84,86
	Kopp . . . 84,9	

Ramsay trova qui :  $P.sp._{.63} = 1,3954; \frac{M}{D} = 85,6.$

IV. *Bromuro di amile*  $117,1^{\circ}.$

	I	II
$V_{117,1}$	= c.m.c. 7,71558	c.m.c. 7,6267
$V_1$	= „ 7,7348	„ 7,6480
$P$	= gr. 7,8316	gr. 7,7458
$P.sp._{.417}$	= 1,0126	1,0127
$\frac{M}{D} =$	{ Stass 148,72	148,71
	149,12	149,10
	{ Kopp . . . 143,3.	

Ramsay trova :  $P.sp._{.417} = 1,0502; \frac{M}{D} = 143,8.$

L'enorme differenza tra la densità trovata da Ramsay e quella trovata da me mi è inconcepibile e di più si dà il caso singolare che mentre il volume molecolare dedotto dalle mie determinazioni si allontana moltissimo dal valore che si calcolerebbe mediante le costanti di Kopp; colla densità trovata da Ramsay si trova un volume specifico quasi coincidente col volume calcolato secondo Kopp.

Ciò non ostante io ritengo esatta la mia determinazione giacchè secondo la formola per i volumi del bromuro di amile data da Pierre.

$$V_t = 1 + 0,0107093t + 0,00000085445t^2 + 0,000000007640t^3$$

si trova per il peso specifico di questa sostanza a  $117^{\circ}$  riferito all'acqua a  $4^{\circ}$ , il valore :

$$1,0128$$

mentre io trovo :

$$1,0127 \text{ e } 1,0126$$

Tanto in questo caso come anche nel seguente i volumi specifici delle sostanze sono dunque molto distanti dai valori calcolati secondo Kopp.

V. *Alcool amilico*  $123,2^{\circ}$ ,  $B = \text{mm. } 765,4.$

	I	II
$V_{123,2}$	= c.m.c. 7,7071	c.m.c. 7,7113
$V_1$	= „ 7,7271	„ 7,7313
$P$	= gr. 5,5815	gr. 5,5828
$P.sp._{.123}$	= 0,7223	0,7221
$\frac{M}{D} =$	{ Stass 121,57	121,60
	121,83	121,86
	{ Kopp . . . 128,8	

Secondo la formola per i volumi dell'alcool amilico data da Kopp (adoperando tra i diversi valori finora dati per il suo peso specifico a 0°, l'ultima determinazione di Pierre che diede 0,8271) si trova per il peso specifico a 123,2° C riferito all'acqua a 4 gradi.

$$P.sp._{123} = 0,7227$$

mentre io trovo :

$$0,7223$$

Non ostante questo accordo quasi completo tra le determinazioni dilatometriche di Kopp e quelle mie, non posso porre una piena fiducia nel mio risultato, perchè il mio alcool amilico, per quanto diligentemente purificato mostra un punto di ebollizione più basso di quello indicato da Kopp. Però bisogna che aggiunga che il suo punto di ebollizione era assolutamente costante.

VI. *Allilsolfocarbimide* (olio di senape) 150,1° C

	I	II
$V_{150,1}$ =	c.m.c. 7,7113	c.m.c. 7,6720
$V_4$ =	„ 7,7359	„ 7,6965
$P$ =	gr. 6,7605	gr. 6,7279
$P.sp._{150}$ =	0,8739	0,8741
$\frac{M}{D}$ = {	Stass 113,13	113,11
	Kopp 113,28	113,26
	?	

Usando la formola per i volumi dell'olio di senape data da Kopp, si calcola la densità a 150° riferita all'acqua a 4°

$D = 0,8749$  ed il volume specifico diventa così 113,15.

Non ho segnato per questa sostanza, il volume specifico calcolato colle costanti di Kopp, perchè non saprei quale dei diversi valori per l'azoto attribuire all'azoto di questa solfocarbimide.

VII. *Solfuro di carbonio* 47° C.  $B = 768,5$  mm.

	I	II
$V_{47}$ =	c.m.c. 7,6720	c.m.c. 7,6709
$V_4$ =	„ 7,6789	„ 7,6778
$P$ =	gr. 9,3943	gr. 9,3936
$P.sp._{47}$ =	1,2233	1,2234
$\frac{M}{D}$ = {	Stass 62,06	62,06
	Kopp 62,12	62,12
	62,6	

Ramsay trova  $P.sp._{43} = 1,2176$ , esso dà il punto di ebollizione  $43^\circ$  C (non indica pressione).

VIII. *Cloruro di benzile*  $174^\circ$ ,  $B = 769,3$  mm.

	I	II
$V_{174}$	= c.m.c. 7,7039	c.m.c. 7,7028
$V_4$	= " 7,7339	" 7,7328
$P$	= gr. 7,3099	gr. 7,3101
$P.sp._{174}$	= 0,9452	0,9453
$\frac{M}{D} =$	{ Stass 133,47	133,45
	{ 133,83	133,81
	{ Kopp . . . 138,3	

La differenza tra il volume specifico trovato e quello calcolato mediante le costanti è notevole ma trattandosi di un derivato della benzina non sorprende, giacchè come subito si vedrà, la regola di Kopp non pare applicabile alla serie aromatica.

IX. *Benzina*  $80^\circ$ ,  $B = 763,5$  mm.

	I	II
$V_{80}$	= c.m.c. 7,6284	c.m.c. 7,6486
$V_4$	= " 7,6405	" 7,6608
$P$	= gr. 6,1978	gr. 6,2140
$P.sp._{80}$	= 0,8111	0,8111
$\frac{M}{D} =$	{ Stass 95,94	95,94
	{ 96,16	96,16
	{ Kopp . . . 99	

Ramsay trova  $D = 0,8142$   $\frac{M}{D} = 95,8$  mentre Kopp trova sperimentalmente 96,0.

X. *Toluene*  $109,2^\circ$ ,  $B = 755,5$  mm.

	I	II
$V_{109,2}$	= c.m.c. 7,6560	c.m.c. 7,66978
$V_4$	= " 7,6736	" 7,6874
$P$	= gr. 5,9703	gr. 5,9818
$P.sp._{109}$	= 0,7780	0,7781
$\frac{M}{D} =$	{ Stass 117,98	117,97
	{ 118,25	118,23
	{ Kopp . . . 121	

Ramsay trova  $D = 9,7650$ ,  $\frac{M}{D} = 120,5$



XI. *Xilene* 137,5°, B = 757,5 mm.

	I	II
$V_{137.5}$ =	c.m.c. 7,6582	c.m.c. 7,6624
$V_4$ =	» 7,6804	» 7,6846
$P$ =	gr. 5,7933	gr. 5,7974
$P.sp._4^{137}$ =	0,7543	0,7545
$\frac{M}{D}$ =	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Stass} \quad 140,20 \\ \text{Kopp} \quad . \quad . \quad 143 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 140,17 \\ 140,49 \end{array} \right.$

Ramsay trova  $D = 0,7335$ ,  $\frac{M}{D} = 144,5$ , il punto di ebollizione che indica è 132-134°

Credo che questi esempi basteranno per farsi un giudizio dell'esattezza del metodo proposto. Richiamo specialmente l'attenzione sulla concordanza delle mie determinazioni con quelle fatte mediante dilatometri da Kopp e da Pierre. Non in tutti i casi però ho potuto costatare questa coincidenza. Il cloroformio dovrebbe, secondo la formola per i volumi data da Kopp, avere un peso specifico a 63° riferito all'acqua a 4° che si discosta di 5 unità nella seconda decimale dal valore trovato da me. Però questa differenza mi pare talmente enorme che, avendo io fatto quattro determinazioni con questo liquido che sono tra loro assai bene d'accordo e sono anche poco discoste da quelle di Ramsay, sarei quasi disposto ad ammettere un qualche errore di stampa nella formola dei volumi dati da Kopp.

Bisogna che ritorni con alcune parole sulla parte pratica del nuovo processo. Ho detto che uno dei maggiori inconvenienti del metodo di Ramsay è quello che basti che si sviluppi una sola bollicina gazzosa durante il riscaldamento del liquido perchè si debba ricominciare l'operazione.

Nel mio metodo invece, queste bollicine possono liberamente uscire dal collo del vaso senza arrecare alcun danno. Ma quando si operi con un liquido un pò decomponibile che possa dare dei prodotti di decomposizione gazzosi, può avvenire che si sviluppi qualche bolla più grande che si arresta nel collo e rompe il filo liquido. In questo caso bisogna introdurre nel vaso un finissimo tubetto capillare, col quale è facile staccare la bolla di gaz e grattando con questo filo per qualche istante le pareti interne del vasetto, si evita per un intervallo abbastanza lungo la riapparizione di nuove bol-

licine. In tutti i casi però bisogna impiegare per le determinazioni delle sostanze di fresco distillate, affinché ne sia espulsa tutta l'aria disciolta.

In alcune operazioni specialmente quando i vapori del liquido riscaldatore, si condensano nel manicotto non molto al di sopra dell'orlo del vasetto graduato, il menisco nella capillare stenta a trovare una posizione perfettamente fissa. Esso, ogni tanto, s'innalza di qualche frazione di millesimo di cmc., perchè vi si introduce qualche piccolo polviscolo di liquido superiormente condensato nel mantello.

Questo fatto, che del resto si può evitare, non costituisce però alcuna causa d'errore, perchè le particelle che possono introdursi nel collo della boccetta hanno la stessa temperatura del liquido nella capillare, essendo esse del vapore appena condensato e tutto circondato dai vapori stessi. Inoltre per evitare qualunque inesattezza, basta notare la posizione del menisco sulla scala incisa sul collo, nel momento stesso che si estrae la boccetta dal mantello.

Confrontando i volumi molecolari trovati, con quelli calcolati mediante le costanti di Kopp, si trovano differenze assai notevoli, come già dissi, queste saranno dovute probabilmente al fatto che il volume atomico di tutti gli elementi è soggetto a variare, secondo la funzione che ogni singolo atomo ha nella molecola.

Considerando i volumi molecolari trovati negli idrocarburi aromatici, coi volumi richiesti dall'ipotesi di Kopp, mi pare di scorgere qualche regolarità che parla in favore di quanto ho detto.

Nel seguente specchietto ho aggiunto anche il volume molecolare del cimene, ma non avendo alla mia disposizione questo idrocarburo, ne ho calcolato il peso specifico a 176° riferito all'acqua a 4°, usando la formola per i volumi di questo liquido data da Pisati e Paternò (1).

	Benzina	Diff.	Toluene	Diff.	Xilene	Diff.	Cimene	Diff.
trovati : $\frac{M}{D}$	95,94		117,98		140,20		184,39	
calcolati secondo Kopp	99	3,06	121	3,02	143	2,80	187	2,61

(1) Gazz. Chimica t. III, 551.

Nella serie grassa specialmente nei composti cosiddetti saturi, i distacchi dalla regola di Kopp sono generalmente minori che nelle serie aromatiche, dove gli atomi di carbonio sono legati tra loro in una maniera tutta speciale, che fa variare gradatamente il volume molecolare delle sostanze.

Come si vede dallo specchietto riferito il maggior distacco si trova nella benzina, nucleo dei composti aromatici, e man mano che a questa si aggiungono degli atomi di carbonio saturi appartenenti, direi, alla serie grassa, le differenze tendono a diminuire ossia si scancella alquanto l'influenza del nucleo benzinico. Forse in una esametilbenzina il volume atomico medio dei carboni si accosterebbe ancora molto maggiormente a quello degli atomi di carbonio della serie grassa, i quali ultimi però varieranno anche essi nei loro volumi atomici, sebbene in limiti più ristretti.

È mia intenzione di servirmi di questo nuovo metodo per studiare in quale misura cambi il volume atomico del carbonio, secondo la natura dei legami che lo legano nella molecola o che legano i singoli atomi di carbonio tra loro. Per questo studio sarà naturalmente di capitale interesse di eliminare gli errori di apprezzamento che potrebbero essere introdotti da altri elementi.

Cercherò perciò di radunare tutti gli idrocarburi di tutte le serie e di tutti i tipi che mi sarà possibile di procurarmi per comparare i loro volumi molecolari, nella speranza di potere in questo modo costatare una variazione nel volume atomico del carbonio che stia in qualche relazione col variare dei legami così detti semplici, doppi, tripli, in catene aperte ed in catene chiuse.

Infine farò osservare che il piccolo apparecchio descritto costituisce un istrumento oltremodo comodo per determinare il peso specifico dei liquidi a zero, alla temperatura dell'ambiente o a qualunque altra temperatura, perchè dispensa l'operatore dal ridurre il liquido sempre ad uno stesso volume come ciò si fa nella boccetta chiamata « Regnault ».

---

**Cenno sul fenol ottenuto per l'azione del cloruro di zinco  
sulla bromocanfora;**

**di ROBERTO SCHIFF.**

L'anno passato in una memoria (1) sui prodotti derivati dalla bromocanfora per l'azione del cloruro di zinco, io parlai di un fenol liquido bollente alla temperatura di circa 226° (non corretta) che mostrava la composizione richiesta dalla formola di un timol. Sebbene io in allora, come feci notare nella memoria, non ne potei ottenere il derivato nitrosilico, credetti di essere nel vero riguardandolo come un timol e anzi come cimofenol, al quale più si accostava il prodotto. Siccome la quantità di prodotto allora alla mia disposizione era poca, non era riuscito di ottenere dalle altre frazioni del liquido grezzo composto di sostanze feniche dei prodotti bene definiti.

Sopraggiuntimi dei dubi sulla natura del prodotto in allora chiamato « timol » volli riprendere le esperienze su più larga scala, senza però potere riescire ad ottenere dei risultati che fossero sensibilmente diversi dai primi.

In tutto ottenni circa 160-170 gr. di liquido che era un miscuglio di fenoli. Ho fatto un numero grandissimo di frazionamenti senza potere scindere questo miscuglio in sostanze bene definite. Una buona parte ne passò tra 205 e 220 ma assai più della metà si radunava tra 222-230°.

Questa porzione frazionata separatamente fu divisa nelle frazioni 222-224°, 224-227°, 227-229°, delle quali riferisco le analisi:

**Fraz. 222-224°**

Sostanza	{0,2723 0,3130	CO <sub>2</sub> {0,7800 0,8958	H <sub>2</sub> O{0,2182 0,2493
	<b>I</b>		<b>II</b>
C %	78,12		78,05
H »	8,90		8,85

**Frazione 224-227°**

Sostanza 0,2565; CO<sub>2</sub> 0,7454; H<sub>2</sub>O 0,2093.

C %	79,25
H »	9,06

(1) Gazz. chim. t. X, p. 322.

Frazione 227-229°.

Sost.  $\left\{ \begin{array}{l} 0,2677 \\ 0,2585 \end{array} \right.$   $\text{CO}_2 \left\{ \begin{array}{l} 0,7857 \\ 0,7616 \end{array} \right.$   $\text{H}_2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} 0,2236 \\ 0,2150 \end{array} \right.$

	I	II
C %	80,04	80,33
H «	9,32	9,24

mentre l'anno passato per la stessa frazione aveva trovato

C %	79,79
H »	9,20

e per un timol si calcola :

C %	80,00
H »	9,33

Esattamente come l'anno passato trovai una piccola deficienza nell'idrogeno e mi pare che qui si abbia da fare con dei fenoli meno idrogenati di quelli della serie aromatica a catene laterali sature , perchè anche le frazioni inferiori a queste danno sempre un per cento di idrogeno troppo piccolo per poterli considerare o come cresoli o xilenoli o cumofenoli.

Dopo ciò io non credo dunque di potere asserire con certezza che il fenol da me descritto a suo tempo sia un timol nè saprei con certezza dire il contrario.

Questa dichiarazione sembrerà strana ma io credo che altri , ripetendo queste sperienze , incontrerebbero le stesse difficoltà che ho incontrate io ed arriverebbero probabilmente alla stessa conclusione.

Modena, 6 dicembre 1881.

---

## RIVISTA DEI LAVORI DI CHIMICA

PUBBLICATI IN ITALIA

Atti della R. Accademia dei Lincei.

Vol. V, VI, VII, VIII e IX — 1879-1880

Di questi cinque volumi degli Atti dei Lincei i soli vol. V e IX contengono lavori di chimica.

Quelli contenuti nel vol. V sono i seguenti :

**Sulla composizione di alcuni serpentini della Toscana** (Vol. 5, serie 3<sup>a</sup>, p. 58) di *A. Cossa*.

L'autore pubblica delle ricerche fatte sopra sei campioni di serpentino stati raccolti in diverse località della toscana.

I. *Serpentino di Calagrande—Monte Argentaro provincia di Grosseto*

In questo campione rinviene l'autore della *magnetite* ch'è disposta, a differenza che nel serpentino comune, a noduli ben distinti, e fra questi osserva dei granuli incolori costituiti da *apatite*.

Il minerale lamellare contiene acqua, silice, ossido ferroso, ossido ferrico, magnesia, e da tutti i suoi caratteri dimostra essere della *bastite*: però assieme ad esso l'autore trovò anche l'*anfibulo*.— La quantità di *magnetite* ammonta al 18 % circa in peso e contiene del ferro titanato — Il peso specifico del minerale fu trovato = 2,992 a + 19°. C ed = 3,025 a + 17° C e la composizione centesimale come qui appresso

Anidride silicica	.	.	.	.	33,853
Anidride titanica	.	.	.	.	0,686
Anidride fosforica	.	.	.	.	1,310
Allumina	.	.	.	.	7,562
Ossido ferroso	.	.	.	.	15,345
Ossido ferrico	.	.	.	.	12,073
Ossido di manganese	.	.	.	.	tracce
Magnesia	.	.	.	.	18,692
Calce	.	.	.	.	4,514
Perdita per calcinazione	.	.	.	.	5,868
					99,013

II. *Serpentino del paese di Gabbro presso Livorno*

Anche in questo secondo campione l'autore trova in grande copia della *bastite*, dei piccoli cristalli di *magnetite* e delle vene di *crisolito*.

Egli fa notare che questo secondo campione differisce affatto dal primo perchè presenta l'aspetto reticolare, caratteristico delle serpentine peridotiche, e delle tracce considerevoli di *olivina* non ancora trasformata in serpentino. Il peso specifico di esso è = a 2,57 alla temperatura di + 16° C e la sua chimica composizione sarebbe :

Anidride silicica . . . . .	40,892
Anidride titanica . . . . .	tracce
Ossido ferroso . . . . .	4,770
Ossido ferrico . . . . .	4,959
Ossido di manganese . . . . .	tracce
Allumina . . . . .	1,156
Sesquiossido di cromo . . . . .	0,232
Magnesia . . . . .	35,937
Calce . . . . .	tracce
Perdita per calcinazione . . . . .	11,909
	<hr/>
	99,855

### III. *Serpentino del Banco di Rio Marina al lato destro del Rivo Riale (Isola d'Elba)*

Riguardo a questo terzo campione dice l'autore essere formato da serpentino propriamente detto che presenta ancora qualche granulo di *olivina* e vi rinviene il *crisolito* la *magnetite* e la *bastite*. Il suo peso specifico a + 16° C è di 2,59 e la sua composizione come qui appresso:

Anidride silicica . . . . .	39,21
Ossido ferroso . . . . .	2,83
Ossido ferrico . . . . .	7,87
Ossido di manganese . . . . .	tracce
Allumina . . . . .	tracce
Sesquiossido di cromo . . . . .	0,27
Magnesia . . . . .	36,92
Calce . . . . .	tracce
Perdita per calcinazione . . . . .	12,54
	<hr/>
	99,44

### IV. *Serpentino di Rio Alto sotto il paese (Isola d'Elba)*

Secondo l'autore questo quarto minerale è formato da *bastite*, da zone, spesso interrotte, di *crisolito* e dalla pasta *serpentinosa* ove si

osservano cristalli d' *olivina* già metamorfizzati. Il suo peso specifico è di 2,61 — 2,62 a 46° e la sua composizione la seguente:

Anidride silicica . . . . .	39,58
Ossido ferroso . . . . .	4,13
Ossido ferrico . . . . .	7,65
Ossido di manganese . . . . .	tracce
Sesquiossido di cromo . . . . .	tracce
Magnesia . . . . .	26,37
Calce . . . . .	tracce
Perdita per la calcinazione. . . . .	12,72
	<hr/>
	100,45

V. *Serpentino della gran massa che trovasi lungo la strada fra Rio e Longone (Isola d'Elba)*

L'autore trova questo quinto campione simile al precedente, solo lo trova pari ricco in *bastite*, e non vi osserva il *crisolito*.

Il peso specifico è di 2,61 a + 17° C e la composizione questa:

Anidride silicica . . . . .	39,38
Anidride titanica . . . . .	tracce
Ossido ferroso . . . . .	3,67
Ossido ferrico . . . . .	8,26
Ossido di manganese . . . . .	tracce
Sesquiossido di cromo . . . . .	tracce
Magnesia . . . . .	55,62
Allumina . . . . .	tracce
Calce . . . . .	tracce
Perdita per calcinazione . . . . .	12,85
	<hr/>
	99,78

VI. *Serpentino sottostante al calcare. Forte di Portoferraio (Isola d'Elba)*

Quest'ultimo campione l'autore lo trova costituito da *serpentino* e *bastite*, e simile nella struttura al primo del monte Argentaro. Vi nota qualche traccia di *magnetite* e mancanza assoluta di *olivina*. È del peso specifico di 2,53-2,55 a 17° e della composizione seguente:

Anidride silicica . . . . .	39,932
Anidride titanica . . . . .	tracce
Ossido ferroso . . . . .	3,750
Ossido di manganese . . . . .	tracce
Sesquiossido di cromo. . . . .	0,183
Magnesia . . . . .	36,824
Allumina . . . . .	tracce
Perdita per calcinazione . . . . .	13,047
	<hr/>
	100,535



**Sull'Eufotide dell'Isola d'Elba; di A. Cossa, p. 73.**

L'autore riporta tutto ciò che si riferisce all'Eufotide e che trovasi pubblicato nell'opera del Prof. Achiardi *Sulla mineralogia della Toscana* (a p. 106 del vol. II) e dice che questo minerale è costituito da grossi cristalli di *diallagio* e di *feldespato* pressochè in rapporto eguale.

Il *Diallagio* secondo dice l'autore, fonde al cannello dando origine ad una massa verde magnetica. È della durezza di 4,5 circa e del peso specifico 3,12-3,15 a 25° C, la sua composizione centesimale è data dal seguente quadro :

Anidride silicica . . . . .	50,630
Calce . . . . .	20,336
Magnesia . . . . .	16,594
Ossido ferroso . . . . .	6,730
Allumina . . . . .	4,051
Sesquiossido di cromo . . . . .	0,552
Ossido di manganese . . . . .	tracce
Perdita per la calcinazione (acqua) . . . . .	1,486
	<hr/>
	100,252

L'autore riporta pure dei cenni sulle analisi di diallagi di eufotidi di località italiane stati analizzati.

Il *feldispato* dice l'autore essere costituito da *labradorite* e dove non è decomposto lascia scorgere cristalli di plagiocasio, vi osserva pure delle tracce d'idrato di ferro.

La sua durezza è di circa 6 ed il suo peso specifico di 2,667-2,698 a + 19°. La composizione centesimale è la seguente:

Anidride silicica . . . . .	50,628
Allumina . . . . .	29,987
Ossido ferrico . . . . .	1,410
Calce . . . . .	11,002
Magnésia . . . . .	traccie
Soda . . . . .	4,767
Potassa . . . . .	0,227
Acqua . . . . .	0,988
	<hr/>
	98,010

Anche qui l'autore, come per il diallaggio fa seguire i cenni sulle analisi delle labradoriti delle eufotidi di località italiane.

**Sul tungstato neutro di cerio; di A. Cossa e M. Zecchini, p. 152.**  
V. Gazz. t. X, p. 125.

**Ricerche dirette alla sintesi del timol**; di E. Paternò e F. Canoneri. p. 49, (V. Gazz. ch. Ital. vol. XI, p. 124).

**Ricerche e considerazioni sulla natura chimica della picretosina**; di E. Paternò ed A. Ogliaro, p. 59. (V. Gazz. ch. ital. t. XI, p. 36).

**Ricerche sull'atropina**; di L. Pesci, p. 147.

L'autore dice di avere altra volta cennate la formazione d'una sostanza che si genera trattando con acido azotico l'atropina e come a mezzo degli stessi composti il Dr. D. Vitale fosse pervenuto a preparare quasi contemporaneamente, la nitroatropina.

Però fa osservare come le due sostanze ottenute, mettendo ad agire fra loro gli stessi corpi, sieno del tutto differenti. Ne confronta i caratteri, che trova diversi, e quindi spiega il diverso modo della formazione delle due sostanze provenienti dalle condizioni in cui si opera. Dà un metodo per la preparazione di entrambe anche contemporaneamente e quindi aggiunge che il suo nuovo alcaloide quando è puro cristallizza in prismi incolori ed inodori fusibili a 60-62°, poco solubili in acqua, dipiù nella benzolina e nell'alcool amilico, e poi solubilissimo nell'alcool etilico, nell'etere, nel cloroformio, nel benzolo, nel solfuro di carbonio, e nell'alcool metilico. Il suo sapore è amaro e disagiata. Quindi l'autore riporta i risultati dell'analisi elementare, quelli del cloroaurato e del cloroplatinato che ne ha preparato ed analizzato e ne stabilisce così la formola  $C_{17}H_{21}AzO_2$  che differisce da quella dell'atropina,  $C_{17}H_{23}AzO_2$ , per una molecola di  $H_2O$  in meno onde propone per il suo alcaloide il nome di apoatropina, e quindi conchiude che l'acido nitrico in questo caso ha agito da disidratante e che si propone di provare in quali altre circostanze l'apoatropina possa generarsi impiegando gli agenti disidratanti che i chimici adoperano per la preparazione di altri apoalcaloidi.

L'autore prepara i sali di apoatropina, analizza il *solfato*, che ottiene in bellissimi cristalli laminari di aspetto perlaceo e visibili al microscopio, che lo trova contenente 5 molecole di acqua cioè rappresentabile colla formola  $(C_{17}H_{21}AzO_2)SO_4H_2 + 5H_2O$  e passa quindi in rassegna il *cloridrato*, il *nitrato*, il *jodidrato*, il *cromato* e l'*acetato*.

Dà le reazioni del nuovo alcaloide confrontandole a quelle dell'atropina e per questo impiega soluzioni dei due corpi allo stesso titolo cioè all'1 % e perfettamente neutre.

Trova anche l'autore che scaldando a 120°-130° in tubi chiusi dell'apoatropina (gr. 10) con ac. cloridrico fumante (gr. 60) per quattro ore, avviene lo sdoppiamento del nuovo alcaloide, assai marcato, perocchè si depone uno strato bruno semifluido. Per la separazione completa della soluzione acida soprastante e sciogliendo la sostanza bruna in carbonato sodico diluito ebbe così due liquidi, uno acido e l'altro alcalino contenenti i prodotti dello sdoppiamento. Dal liquido acido dopo avere estratto con etere arrivò ad ottenere una sostanza basica cristallizzata f. a 60-61° che dalle reazioni e dalle analisi di essa e del suo cloroplatinato risultò essere della *tropina*. Dalla soluzione alcalina ottenne una sostanza polverosa bianca f. a 196°-198°, che cristallizza dall'alcool per aggiunta di acqua e che per le reazioni e per l'analisi trovò essere dell'acido *isa-*.

*tropico* ( $C_9H_8O_2$ ). L'etere acido, proveniente dall'agitazione dell'etere con la soluzione cloridrica, per lo svaporamento gli fornì una sostanza confusamente cristallizzata che si sciolse nel benzolo da cui cristallizzò per evaporazione lenta, in tavole trasparenti fusibili a  $104^{\circ}$ - $106^{\circ}$  poco solubili in acqua fredda, la quale per le reazioni e per l'analisi dimostrò essere dell'*acido atropico* ( $C_9H_8O_2$ ).

Dunque, dice l'autore, l'apopatropina per lo sdoppiamento, con acido cloridrico fumante, fornisce *tropina*, *acido isotropico* ed *acido atropico*.

Circa alla costituzione dell'apopatropina l'autore dice che la sua composizione può indicarsi con la formola dell'acido atropico  $C_6H_5-C \begin{matrix} \nearrow CH_2 \\ \searrow CO.OH \end{matrix}$  sostituendo all'OH carbossilico il radicale monovalente  $C_8H_{14}AzO$  nel seguente modo  $C_6H_5-C \begin{matrix} \nearrow CH_2 \\ \searrow CO-C_8H_{14}HzO \end{matrix}$  e ciò analogamente a quanto

potrebbe dire circa alla costituzione dell'atropina adottando per l'acido tropico la formola di costituzione ultimamente confermata da Ladenburg

e Rügheimer, cioè  $C_6H_5-CH \begin{matrix} \nearrow CH_2OH \\ \searrow CO.OH \end{matrix}$ .

Aggiunge l'autore d'aver già istituito delle esperienze per ottenere l'*idroapotropina* da cui per ossidazione spera d'aver un isomero dell'atropina, l'*atrolattotropeina*, e che intende tentare la sintesi dell'apopatropina operando analogamente a quanto è fatto il Ladenburg per l'atropina.

In ultimo l'autore riporta le esperienze fisiologiche eseguite dal dottor G. Malagola, sulla rana, sul cane e sull'uomo e ne deduce:

1. Che l'apopatropina non dilata la pupilla e non ha altra azione sull'occhio salvo quella locale irritativa.

3. Che rallenta notevolmente i battiti cardiaci.

3. Che induce a dosi mediocrementemente elevate dello convulsioni croniche caratteristiche, ad eccessi in forma di violenti contrazioni rapide;

4. Che i sintomi dell'avvelenamento si dissipano con molta rapidità.

**Sull'azione del cloroformio sul composto potassico del pirelo; di G. L. Ciamician e M. Dénstedt, p. 243.**

**Studi sul potere rotatorio; di R. Nasini, p. 253. (V. Gazz. chim. ital. t. XI, p. ).**

**Biossido di molibdeno; di F. Mauro e R. Panebianco, (Vedi Gazz. ch. Ital. t. XI; p. 501).**

G. S.

## Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino.

t. XVI, dispensa 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>

(Da novembre 1880 a giugno 1881)

**Sopra alcune rocce serpentinosi del Gottardo; di A. Cossa, p. 71-75.**

L' A. esamina quattro campioni di rocce cavate a diverse profondità dalla Galleria del Gottardo

Esse vengono designate coi numeri: 96, 98, 99, e 100.

La roccia N.° 96 contiene:

1° Talco.

2°. Minerale pirossenico, di cui l'analisi chimica fornì:

Acqua . . . . .	2,35
Silice . . . . .	51,73
Ossido ferroso coi traccie di allumina	8,78
Calce . . . . .	11,75
Magnesia . . . . .	24,60

---

 99,21

3° Olivina: in quantità relativamente piccola.

4° Magnetite, con traccie di cromo.

La roccia N° 98 contiene gli stessi elementi della precedente, ma vi predomina l'olivina e la magnetite e scarseggia il talco.

Le rocce 99 e 100 hanno struttura identica e sono vere serpentine come quelle delle Alpi.

Da questo esame l'A. deduce:

1° Che le rocce 96 e 98 non sono serpentine vere, ma sono costituite da minerali (talco, pirosseno, olivina) suscettibili di trasformarsi in serpentina. Metamorfosi già evidente nella roccia 98.

2° Che nella roccia N° 96 il componente principale è un minerale pirossenico, mentre nell'altra, 98, predomina l'olivina.

3° Le serpentine del Gottardo non sono diallagiche, mancando nel minerale pirossenico i caratteri chimici del diallaggio.

**Sulle variazioni di composizione del siero del sangue dopo il salasso: di G. Bizzozero e C. Sanguirigo, p. 226-229.**

Gli autori in seguito allo studio fatto sulle variazioni dell'emoglobina del sangue dopo il salasso, istituirono una nuova serie di esperienze per studiare quelle delle sostanze solide del siero.

Esperimentarono sopra cani e permisero in una prima serie di esperienze che l'animale dopo il salasso mangiasse a volontà. In questo caso notarono che le sostanze inorganiche mantenendosi nelle stesse proporzioni, le sostanze solide del siero diminuivano subito dopo il salasso

e seguitavano a diminuire per parecchie ore, dopo il quale tempo cominciavano ad aumentare fino ad oltrepassare, dopo 14 giorni, la quantità normale.

Lasciando digiuno il cane notarono con loro sorpresa che la quantità di sostanze solide del siero, diminuite dopo il solasso, cominciavano ad aumentare assai prima che nel 1° caso ed oltrepassavano dopo 2 giorni la cifra normale. Notarono in questa esperienza che daudo da mangiare all'animale, le sostanze solide diminuivano ad un tratto.

Con altre esperienze trovarono che pel solo fatto del digiuno le quantità di sostanze solide del siero aumentano sensibilmente.

**Sopra alcune roccie del periodo Silurico nel territorio d'Iglesias; di A. Cossa e Mattinolo, p. 385-399.**

Gli a. esaminano dettagliatamente ventitre campioni di roccie, che dividono in 5 gruppi: I. Calcari—II. Scisti—III. Grès—IV. Granwache—V. Rocce porfiriche.

**Sulla tensione massima dei vapori di alcuni liquidi e sulla dilatazione termica di questi; di Naccari e Pagliani,, p.407-423.**

Gli autori misurano le tensioni massime di alcuni liquidi prevalentemente purificati come: toluene, alcool propilico primario, alcool isobutilico, formiato d'etile, acetato di etile, propionato di etile, servendosi del metodo *dinamico* e dell'apparecchio di Regnault, convenientemente modificato. Con questo determinarono prima le tensioni massime del vapor d'acqua a temperature diverse, i cui valori confrontano con quelli del Regnault. Per ognuna di quelle sostanze danno delle tabelle in cui figurano le temperature da un lato e le tensioni osservate dall'altro.

Forniscono così il valore della tensione massima  $F$ , per valori della temperatura  $T$ , che possono facilmente presentarsi nella pratica, e il valore della quantità  $\frac{dF}{dT}$  opportuno per la verifica di certe formole di termodinamica.

**Sopra un nuovo metodo di dosaggio dell'acido fenico; di Giacosa, p. 565-567.**

L'A propone di sostituire al metodo di dosamento finora usato nelle cliniche, fondato sulla precipitazione del trinitrofenolo per mezzo di un'eccesso di acqua di bromo, la purificazione di esso e la pesata dopo il disseccamento. Consiglia un metodo volumetrico più spedito e più rigoroso ancora. Si dosa previamente una soluzione di acqua di bromo di un titolo qualunque, con una soluzione titolata di ac. fenico (1%), stabilendo il punto di saturazione mercè una soluzione di ioduro potassico in amido, che svela il benchè minimo eccesso di bromo. Così ha trovato che 20 cc. di acqua di bromo sono precipitati esattamente da 7,85 cc. di soluzione di fenol, all'1 %.

Si opera versando la soluzione fenica da provarsi sulla soluzione titolata di acqua di bromo, agitando rapidamente con una bacchetta e lasciando deporre il precipitato. Il liquido soprastante è di un giallo torbido se vi ha ancora bromo non saturato, ma quando all'aggiungere di ulteriore soluzione fenica, goccia a goccia, il liquido diviene chiaro, si sarà raggiunta la saturazione.

**Ricerche sui derivati della naftalina; di I. Guareschi, p. 568-570.**

L'autore in seguito alla sua breve nota del 1877 sui derivati bromurati e bromonitrati della naftalina pubblica la seguente nota.

Prepara una grande massa di bibromonaftaline col metodo di Glaser, da cui isola:

1° La bibromonaftalina di Glaser, fus. ad 81-82°.

2° Dalle acque madri di essa dei prodotti fusibili da 67 a 70°, e da questi una bibromonaftalina fus. a 67,5-68°, identica alla  $\beta$  bibromonaftalina da lui ottenuta nel 1877 (p. f. 70-71°).

Un'altra bibromonaftalina di Glaser, fonderebbe a 76°, mentre Jolin dalle ultime acque madri ne isolò una fus. a 60-61°. Sicchè il Guareschi opina che la fus. a 76° di Glaser sia un miscuglio di quella fus. ad 81-82° con quella fusibile a 68°.

Per ossidazione di una bibromonaftalina ottiene inoltre un'anidride di un acido bromoftalico f. a 207,5°-208.

Come prodotti secondari nella preparazione della monobromonaftalina, trattando a freddo la naftalina sciolta nel  $S_2C$  col bromo, ottiene la bibromonaftalina fusibile ad 81-82°, che si forma pure per l'azione dei vapori di bromo sulla naftalina, un'altra fusibile a 68° e una terza fus. a 126°-127°, di Wichelhaus e Darmstädter.

Ottiene inoltre una nuova monobromonitrionaftalina in begli aghetti gialli fus. a 127°,5. Si riserva lo studio in questo campo.

**Sopra il metodo volumetrico di determinazione del cloro del Vohlard; di Cappa, p. 751-757.**

Il metodo di Vohlard, per determinare l'argento e il cloro, è fondato sul fatto che il solfocianato potassico non dà colorazione coi sali di ferro in presenza di un sale di argento se non quando tutto l'argento è stato precipitato allo stato di solfocianato. Ora l'autore modifica questo metodo sostituendo il nitrato mercurico a quello di argento.

A tale scopo prepara una soluzione di nitrato di mercurio in un litro di acqua e d'altra parte una soluzione di nitrato ferrico. Quindi una soluzione titolata di solfocianato alcalino, (18 gr. di solfocianato ammonico in un litro di acqua). Si versa un'eccesso di soluzione di nitrato ferrico in un bicchiere contenente 50, cc. di soluzione mercuriale. Quindi mediante una bambaletta graduata a decimi di c. c. si lascia cadere la soluzione di solfocianuro finchè l'ultima goccia produca una colorazione rosso-sangue persistente malgrado l'agitazione. Si vede con ciò che 50 c. c. di nitrato mercurico richiedono 49,96 cc. di solfocianato.

Se si versa una soluzione di meno di gr. 0,4 di cloruro sodico secco nella soluzione primitiva, contenente 50 cc. di soluzione mercurica colla soluzione ferrica, e si versa quindi il solfocianuro fino ad ottenere la colorazione rossa, ei troverà dovere impiegare una quantità minore di solfocianuro di quella del primo caso. E ciò poichè si forma per doppio scambio: nitrato sodico e cloruro mercurico e questo non è più precipitato dal solfocianuro poichè si forma un sale doppio solubile.

Se si fossero impiegati p. e. gr. 0,1766 di cloruro sodico, si troverebbe che con soli cc. 34,95 si raggiungerebbe la colorazione: ed allora:  $49,96 - 34,95 = 15,05$  cc. corrispondono a gr. 0,1766 di cloruro sodico e ad ogni cc. di soluzione di solfocianuro ammonico corrispondono quindi  $\frac{0,1766}{15,05} = \text{gr. } 0,01176$  di cloruro sodico.

Per determinare così il cloro in una soluzione qualunque, basta prenderne un volume determinato, aggiungervi 50 c.c. di nitrato mercurico, 10 c.c. di nitrato ferrico, e poscia il solfocianato fino a debole colorazione rossa. Sottrarre il numero di c.c. di solfocianato impiegato da 49,96 e moltiplicare il resto per 0,01176.

L'autore presenta una serie di tabelle in cui sono notati i risultati di varie esperienze, i quali si avvicinano abbastanza alla teoria.

In tali determinazioni l'autore consiglia di non adoperare liquidi troppo diluiti o colorati, perchè si possa notare bene il punto della colorazione.

**Sulla presenza dello Zircone nelle rocce; di Rosenbusch, p. 773-776.**

L'autore facendo uno studio cristallografico e chimico accurato dei cristallini fortemente rifrangenti quadratici che s'incontrano nelle rocce quarzifere inviate a lui da Törnebohm, che ne fu lo scopritore, ritenuti generalmente per zirconio. Dimostra veramente ch'essi appartengono allo zirconio escludendo il dubbio che possano appartenere alla cassiterite o al rutilo.

Ne isola in molta quantità e dei belli dalla *Granitite* o *Rappakiwi*.

**Sulla massa serpentinoso di Monferrato (Prato); di A. Cossa, p. 777-788.**

L'autore in questa nota dà i risultati dello studio delle seguenti rocce per ognuna delle quali trova la composizione chimica che vi si annette.

#### I. *Serpentina della Cava Benini.*

Peso sp. 2,55 a + 13°

Perdita per calcinazione . . . . .	13,23
Silice . . . . .	38,70
Ossido ferroso con tracce di ossido di nichelio	7,26
Ossido ferrico . . . . .	3,19
Allumina . . . . .	0,58
Ossido cromico . . . . .	0,27
Calce . . . . .	tracce
Magnesia . . . . .	36,44
	<hr/>
	99,67

#### II. *Ranocchiaia di Montemezzano.*

Peso sp. 2,56 a 13°

Perdita per calcinazione . . . . .	12,10
Silice . . . . .	39,77
Ossido ferroso . . . . .	8,48
Ossido ferrico . . . . .	1,76
Allumina . . . . .	tracce
Ossido cromico . . . . .	0,25
Calce . . . . .	tracce
Magnesia . . . . .	37,33
	<hr/>
	99,69

III e IV *Serpentina* (verde di Prato)

Peso sp. 2,57 a 6°

Perdita per calcinazione . . . . .	13,90
Anidride silicica . . . . .	38,94
Ossido ferroso con tracce di ossido di nichelio . . . . .	8,25
Ossido ferrico . . . . .	1,18
Ossido cromico . . . . .	0,29
Magnesia . . . . .	37,28
Calce . . . . .	tracce
	<hr/>
	99,84

V e VII *Eufotide* (Cave dell'Acqua presso Prato)

Il campione segnato V è costituito dalla eufotide dal Monferrato analizzata da Bauer (1). L'autore trova una quantità maggiore di magnesia (8,87 %).

Il campione VII è costituito da bei cristalli di diallaggio.

VI. *Diabase*.

Peso sp. 2,85

Perdita per calcinazione . . . . .	3,95
Anidride silicica . . . . .	48,27
Anidride titanica . . . . .	0,29
Anidride fosforica . . . . .	0,34
Ossido ferrico . . . . .	7,56
Ossido ferroso . . . . .	1,04
Ossido cromico . . . . .	tracce
Allumina . . . . .	16,48
Calce . . . . .	7,87
Magnesia . . . . .	8,93
Soda . . . . .	4,41
Potassa . . . . .	0,56
	<hr/>
	99,70

VIII. *Clorite*.

Acqua . . . . .	12,72
Anidride silicica . . . . .	31,79
Anidride titanica . . . . .	tracce
Allumina . . . . .	16,89
Ossido cromico . . . . .	tracce
Ossido ferroso con tracce di manganese . . . . .	6,28
Calce . . . . .	tracce
Magnesia . . . . .	32,28
	<hr/>
	99,96

(1) *Tschermak. Mineralogische Mittheilung* 1872, p. 76.



## Atti della R. Accademia dei Lincei.

Transunti vol. V, 1879-1881

**Sulla stilbite del ghiacciaio del Miage; di A. Cossa, p. 86.**

L'esame di questo minerale, che fu trovato dal Baretto in una fessura dello gneis che costeggia il ghiacciaio del Miage (M. Bianco) ha dato all'autore i seguenti risultati:

Stilbite del Miage (Desmina Breithaupt). Masse fibrose e radiate di color bianco con cristalli di heulandite. Lucentezza madreperlacea nelle facce di facile sfaldatura (100), e vetrosa nelle altre direzioni. Durezza 3,5. La media di varie determinazioni diede pel peso specifico 3,5.

L'analisi chimica diede i seguenti risultati:

Acqua	18,26
Silice	56,47
Allumina	17,09
Calce	7,74
Soda	tracce
	<hr/>
	99,56

**Sulla Ollenite, roccia anfibolica del monte Ollen; di A. Cossa, p. 88.**

**Ricerche e considerazioni sulla natura della picrotossina; di Paternò e Ogliastro, p. 116.** V. Gazz. chim. t. X, p. 39.

**Sulla sintesi delle aldeidi aromatiche per mezzo del cloruro di cromile; di Paternò e Scichilone, p. 117.** V. Gazz. chim. t. XI, p. 53.

**Sopra taluni composti organici fluorurati; di Paternò, p. 418.** V. Gazz. chim. t. XI, p. 90.

**Sulle proprietà decoloranti dell'acido solfidrico; di Bellucci, p. 120.**

L'autore avendo osservato come una soluzione acquosa di tornasole saturata di acido solfidrico per mostrare in una sperienza di corso le proprietà leggermente acide di questo gas, erasi dopo un paio di giorni completamente decolorata, diedesi a sperimentare il potere decolorante dell'acido solfidrico sulla tintura stessa di tornasole e per altre tinture vegetali; le conclusioni alle quali egli arriva sono le seguenti:

« Dalle cose esposte risulta pertanto: 1. che l'acido solfidrico è dotato di energiche proprietà decoloranti, variabili però a seconda della sostanza colorata per cui si sperimentano. Per talune di queste (tornasole, indaco) il potere decolorante è superiore a quello dell'anidride solforosa; per altre (principio colorante delle rose) il potere decol. dell'ac. suddetto è inferiore a quello dell'anidride solforosa. 2. L'azione decolorante dell'acido solfidrico è dovuta ad una combinazione molecolare non molto stabile che lo zolfo di quest'acido contrae con le diverse sostanze coloranti; in alcune circostanze lo zolfo proveniente dalla decomposizione

dell'acido solfidrico, contenente in combinazione molecolare una sostanza colorante, precipita unitamente a quest' ultima, e forma dei solfuri contenenti la materia colorante medesima, che si disgiunge poi lentamente dall'acqua col concorso dell'ossigeno atmosferico, ovvero accompagna lo zolfo che precipita, allorquando dei solfuri sono decomposti da acidi energici.

**Sulla trasformazione del pirolo in piridina; di Ciamician e Dennstedt, pag. 124.**

**Studi sull'esseza di canape; di Valente, p. 128. V. Gazz. ch. t. XI, pag. 196.**

**Sul trimolibdato ammonico sodico; di Mauro, p. 166. V. Gazz. ch. t. XI, p. 118.**

**Studi sul potere rotatorio; di Nasini, p. 169.**

L'autore non ha creduto privo d'interesse lo studiare otticamente quell'isomero della santonina, la parasantonide, che è la sostanza otticamente più attiva che si conosce.

Dalle sue ricerche l'autore deduce che il potere rotatorio della parasantonide non è alterato che pochissimo o quasi affatto dalla diversità dei solventi ed in nessun modo dalla temperatura. L'autore determinò pure il potere dispersivo della sostanza servendosi della luce rossa del litio e trovò  $[\alpha] = 62,59$ . L'autore crede degno di considerazione il fatto che il potere rotatorio specifico della parasantonide non varia colla densità per le soluzioni nel cloroformio nel quale la parasantonide è molto solubile, mentre tale valore cambia colla densità nelle soluzioni nell'alcool dove invece la sostanza è poco solubile.

**Sopra alcuni composti della serie del pirolo; di Ciamician, p. 170. V. Gazz. ch. t. XI, p. 226.**

**Sulle basi patologiche; di Selmi, t. XI, p. 174.**

L'autore sospettando che in date malattie si producano nei tessuti delle sostanze di natura venefica le quali poi insieme alla alterazione dei tessuti, o da se sole determinano la morte dell'ammalato, intraprese ad analizzare le urine di varii individui affetti da malattie quali la paralisi progressiva, l'ileotifo, si negli uomini che nei cavalli, la pneumonite interstiziale, la febbre miliare, il tetano reumatico, come pure le urine di alienati; per questi ultimi nella speranza che si potesse dedurre un metodo per distinguere la pazzia vera dalla falsa.

Le esperienze eseguite provano all'autore che non si era ingannato nelle sue supposizioni dimostrando che si formano *basi patologiche* come si formano le cadaveriche.

Riassumendo le ricerche dell'autore si ha: Le urine dell'ammalato, di paralisi progressiva accompagnata da imbecillità crescente fornirono 1. una base volatile somigliantissima, ma pur differente, dalla nicotina, di azione venefica specificantesi specialmente sul midollo spinale, spegnendone la attività, scemando la sensibilità generale, la respirazione ed i battiti cardiaci. 2. Un'altra base, ma in quantità di molto minore, con odore di coniina e le di cui proprietà tossiche non poterono essere completamente dimostrate per la sua piccola quantità. Una base dell'odore di coniina, anche in quantità molto piccola, fu estratta dall'urina dell'infermo di tetano reumatico.

Dalle urine degli altri infermi come pure dal sangue e visceri di una cavalla si raccolsero del pari varie altre basi di natura poco specificata e tutte dotate di carattere venefico.

**Nuovo metodo per la valutazione volumetrica del molibdeno;** di *Mauro e Danesi*, p. 202. Vedi Gazz. ch. t. XI, p. 286.

**Sopra alcuni composti della serie furfurica;** di *Ciamician e Dennstedt*, p. 207. V. Gazz. ch. t. XI, p. 293.

**Ricerche dirette alla sintesi del timol;** di *Paternò e Canzoneri*, p. 210. V. Gazz. Gazz. Ch. t. XI, p. 124.

**Separazione e determinazione dell'acido nitrico e nitroso;** di *Piccini*, p. 210. V. Gazz. ch. t. XI, p. 287.

**Studio cristallografico di due cloroplatinati di Ciamician;** di *La Valle*, p. 295.

**Nuove modificazioni al processo per l'estrazione dell'arsenico;** di *Selmi*, p. 237.

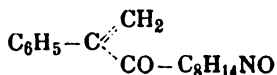
**Nuove ricerche sulle basi patologiche e d'un fermento saccarificante nelle urine di una scorbutica;** di *Selmi*, p. 243.

Le nuove ricerche sulle basi patologiche confermano le precedenti dello stesso autore. Dall'urina dello scorbutico l'autore estrae, con un processo che non indica, una sostanza bianca cristallina, di cui la parte solubile nell'alcool è quella che possiede il potere di invertire l'amido in glucoso.

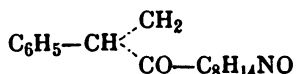
**Sopra alcuni composti della serie furfurica;** di *Ciamician e Dennstedt*, p. 325. V. Gazz. ch. t. XI, p. 293.

**Sopra alcuni derivati della pirocolla;** di *Ciamician e Danesi*, pagina 327. V. Gazz. ch. t. XI, p. 330.

**Azione dell'idrogeno nascente sull'apotropina;** di *Pesci*, p. 329. Per tale azione l'autore ottenne dall'atropina.



l'idroatropina :



liquido oleoso incristallizzabile che forma un composto cristallino col cloruro di mercurio.

Scaldandolo con acqua di barite a 100° si sdoppia in acido idroattropico e nitropina.

**Sull'azione purificante dei sali neutri;** di *Selmi*, p. 330.

L'autore trova che il fermento saccarificante di cui parla in una memoria precedente è un elemento normale dell'urina sana, e stabilisce pure che alcuni sali neutri, quale il cloruro sodico, non hanno un'azione saccarificante.

**Alcune ricerche sulla distillazione degli alcaloidi cadaverici; di A. Soldaini, p. 353-372.**

L'autore sembra che si sia proposto di ottenere allo stato isolato diverse ptomaine allo scopo di determinarne *almeno* la formola empirica.

Ha perciò sottoposto a distillazione frazionata l'etere contenente in soluzione le ptomaine, raccogliendo separatamente ciò che passa sotto 34° e poi le porzioni 34-41°, 41-55°, 55-75°, 76-91° e finalmente un residuo bollente a più elevata temperatura.

L'autore si lagna di non essere riuscito ad ottenere dei liquidi bollenti dal principio alla fine alla stessa temperatura, ma spera di raggiungere presto l'intento.

Come è naturale, dalle varie frazioni ha ottenuto dei residui che presentano su per giù e con lievi differenze le reazioni generali delle ptomaine.

Finalmente l'autore riconosce di *non aver fatto un lavoro completo ed indiscutibile, ma solamente un tentativo con qualche risultato, il quale potrà forse giocare, in ricerche ulteriori, allo scopo di preparare diverse specie chimiche di ptomaine e così determinarne la densità di vapore, la composizione elementare, ecc. ecc.*

**Intorno ad alcuni prodotti di trasformazione della chinolina; di G. Körner, p. 401.**

L'autore incomincia col deplorare che il prof. Hofmann, in una memoria pubblicata nel giornale della Società chimica di Berlino dell'11 aprile, abbia manifestato l'intenzione di occuparsi dell'eliminazione dell'azoto dalla chinolina; mentre l'autore in una memoria pubblicata otto mesi prima nei rendiconti dell'Istituto Lombardo, dando conto della reazione da lui scoperta per eliminare l'azoto dall'acido aspartico, si riservava di vedere se fosse possibile eliminare nel medesimo modo anche l'azoto legato a diversi atomi di carbonio, e in specie se la chinolina, l'acido cinconico e altri derivati degli alcaloidi naturali fossero in tal modo trasformabili in sostanze prive di azoto.

Crede pertanto di avere il diritto di riservarsi lo studio della chinolina, del quale studio dà i primi saggi.

L'autore avendo trattato la chinolina col joduro metilico in presenza di potassa (metilato potassico in alcool metilico assoluto) giunse ad ottenere un idrocarburo, in quantità così minima però, da lasciar luogo al sospetto che provenisse da una reazione secondaria, per cui ha tentato di raggiungere lo stesso scopo, seguendo passo per passo l'andamento della sopracitata reazione.

Distillando con potassa il prodotto dell'azione di una molecola di joduro metilico su una di chinolina, si ottiene una miscela piuttosto com-

plessa, dalla quale si possono separare due prodotti principali, bollenti l'uno a 193°, l'altro a 240°.

Il primo di questi prodotti ha la composizione  $C_8H_{11}N$ , è più leggero dell'acqua e possiede odore aromatico e le proprietà di una base piuttosto debole. È, secondo l'autore, un derivato piridinico o più probabilmente una delle cinque collidine previste dalla teoria, perchè si trasforma coll'ossidazione in un acido ben cristallizzato che sembra essere il tri-carbopiridinico che si ottiene dagli alcaloidi delle cincone.

L'autore studia i sali di questo acido per determinarne la costituzione e con essa quella della base  $C_8H_{11}N$  per la quale la teoria prevede un grande numero di isomeri.

Osserva pure l'autore che la base è capace di dare sali doppi di oro e di platino e si unisce con grande energia al joduro di metile, formando il joduro di una base quaternaria, il quale cristallizza in lamine argentee.

Quando si tratta questo joduro in soluzione acquosa, coll'ossido di argento precipitato di recente, si deposita joduro argentario, mentre nel liquido si trova l'idrato della base quaternaria che nella distillazione si scompone quasi interamente secondo l'equazione :



dando la base ternaria insieme ad alcool metilico che si poté separare dal liquido. Nello stesso tempo si forma una traccia di un idrocarburo, ma non è stato possibile all'autore di fissare le condizioni in cui questa seconda reazione avvenga di preferenza.

In quanto al secondo prodotto che bolle verso 240°, esso è più pesante dell'acqua e diede all'analisi numeri assai vicini a quelli richiesti dalla formola di una metilchinolina; difatti la sostanza possiede tutti i caratteri di una lepidina, fatta astrazione dell'odore più grato.

L'autore dice che i risultati sopraesposti insieme con quelli avuti da Baeyer, Königs e Skraup, dimostrano che gli alcaloidi sono in oggi perfettamente accessibili ai nostri metodi d'investigazione come la maggior parte delle altre sostanze organiche, e che perciò non è più che una quistione di tempo il vedere raggiunta la sintesi degli alcaloidi naturali.

L'autore termina annunciando di aver ottenuto dei composti che hanno come la chinina in grado eminente la proprietà di abbassare la temperatura dell'organismo animale vivente. D'interesse speciale sotto questo riguardo sono i derivati di una base  $C_8H_6N_2$  della quale l'autore si riserva di descrivere il metodo di preparazione.

**Eliminazione dell'azoto dalla tirosina di G. Körner e A. Menozzi,** p. 521.

Gli autori dopo di avere accennato alle varie opinioni emesse sulla costituzione della tirosina, dicono di poter confermare come esatta, in seguito ai risultati delle loro esperienze, quella del Bauman che la tirosina sia cioè, un amido derivato dell'acido idroparacumarico.

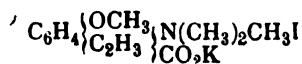
Quando si aggiunge ad una soluzione di tirosina in potassa metilalcolica alternativamente joduro metilico e potassa, impiegando in tutto

cinque molecole di potassa e cinque di joduro metilico su una di tirosina, ed agevolando la reazione con leggiero riscaldamento, risulta un liquido quasi incolore e perfettamente neutro.

In questo liquido si contiene joduro potassico; un alcaloide artificiale che rassomiglia alle betaine sotto molti aspetti, dalle quali però differisce perchè contiene del potassio come componente integrante; iodidrato di trimetilamina; il sale potassico dell'acido metilparacumarico.

L'alcaloide separato dal rimanente dei corpi è in cristalli tabulari e prismatici, incolori, duri, solubili nell'acqua e anche abbastanza nell'alcool caldo, meno nel freddo.

Posseggono la composizione  $C_{13}H_{19}O_3NIK$  con cui concordano bene le determinazioni di jodio e di potassio e che è in armonia colla natura e quantità dei prodotti che risultano colla scissione da noi eseguita. La struttura si esprime colla formola:



che trova la sua sperimentale conferma nella decomposizione che il composto subisce sotto l'influenza della potassa caustica.

Difatti riscaldando la soluzione della sostanza con liscivia di potassa su bagno maria, si svolge bentosto trimetilammina, e dopo qualche tempo il tutto si rapprende in una massa bianca, costituita da piccolissimi cristalli aghiformi aggruppati a sfere, che risultano da metil-paracumarato potassico  $C_{10}H_9O_3K$ . Per aggiunta di acido cloridrico alla soluzione di questo sale, gli A ottennero l'acido metil-paracumarico in lunghi e splendentissimi aghi stacciati e bianchi aggruppati a stelle e fondenti a  $169^{\circ},5$  (non corr.). Le analisi provarono che la sua formola è  $C_{10}H_{10}O_3$  e che quindi l'acido è identico a quello ottenuto da Perkin sinteticamente dall'aldeide anisica e chiamato metilparaossifenilacrilico. Per maggior conferma gli autori prepararono l'amide del loro acido e quella dell'acido preparato col metodo di Perkin e trovarono i punti di fusione rispettivamente a  $188^{\circ}$  e  $186^{\circ}$ . Sottoposero inoltre all'azione dell'idrogeno nascente il loro acido e ne ottennero un altro fusibile a  $101^{\circ}$ , punto di fusione che coincide con quello dell'acido metilidroparacumarico.

La scissione dell'alcaloide colla potassa, in base a questi fatti si esprime colla seguente equazione:



equazione che concorda colla quantità dell'acido metilparacumarico risultante.

Segue dai fatti esposti che la tirosina non è altro che una delle due alanine possibili dell'acido idroparacumarico, e che per conseguenza la sua sintesi si potrà eseguire trattando con ammoniaca l'acido idroparacumarico bromurato, contenente l'alogeno nella catena laterale.

Gli autori si riservano di descrivere alcuni derivati dell'alcaloide summenzionato e di dar conto anche di un prodotto intermedio che si forma in condizioni alquanto variate.

**Intorno ad alcuni prodotti di trasformazione della chinolina; di G. Körner, p. 526.**

L'autore continua in questa nota l'esposizione dei risultati ottenuti trattando la chinolina con ioduro metilico e potassa (vedi sopra) e prova come la base  $C_8H_{11}N$  bollente a  $193^\circ$  non sia altro che la bimetilanilina, preparando questa ultima base e paragonandola, insieme con i suoi derivati, a quella ottenuta dalla chinolina.

Ma provato che la base fosse bimetilanilina si presentava all'autore un'altra questione importante; inquantochè avendo egli lavorato promiscuamente con chinolina naturale e con chinolina artificiale, che, com'è noto preparasi colla anilina, poteva nascere il dubbio, che la sostanza in questione provenisse dell'anilina eventualmente contenuta nella chinolina sintetica. L'autore risolse la questione lavorando con chinolina naturale dalla quale ottenne la dimetilanilina in quantità notevole (26 p. c. della chinolina impiegata).

L'autore nota poi che l'acido ottenuto dall'ossidazione di questa base non può essere acido tricarbopiridinico, come a prima vista dal suo modo di formazione e dai caratteri del sale di rame, eragli sembrato.

Egli sta ossidando della dimetilanilina artificiale allo scopo d'indagare la natura del prodotto di ossidazione il quale dovrebbe appartenere ad un gruppo di acidi speciale ed in oggi senza alcuna analogia.

L'autore accenna, terminando, che dopo questi risultati diventa assai probabile che quella magnifica materia colorante chiamata cianina, che si prepara dalla chinolina, debba la sua origine ad una reazione analoga e che essa sia perciò un derivato della anilina piuttosto che della chinolina. Si propone di risolvere tale quesito.

---





# 

### 

- ALESSANDRI P. E., Nuovo processo d'imbiancamento delle fibre tessili vegetali ed animali, ed in ispecial modo delle lavature meccaniche, 255.
- ARATA P. N., Studio chimico della Persea Lingue e del suo tannino, 243.  
— Sulla pretesa identità della paitina con l'aspidospermina, 246.

### 

- BALBIANO L., Azione dell'etilato sodico sopra alcuni composti della serie aromatica, 396.
- BARBAGLIA G. A., Azione del solfo sulle aldeidi, 95.  
— Sulla bossina, 262.  
— Azione del calore sulla mescolanza d'isobutirrato e formiato di calcio, 263.  
— E P. GUCCI. Sulla decomposizione ignea dell'isobutirato di calcio, 84.  
— — Sopra alcuni cloroderivati del diisopropilchetone, 92.  
— Azione del calore sui bisofiti e sulle loro combinazioni coll'acetone, 263.

BARTOLI A. E G. PAPASOGLI. Sintesi di di vari acid organici per mezzo dell'elettrolisi dell'acqua e di varie sostanze acide o alcaline con elettrodi di carbonio, 256, 468.

BELIATI M. E L. ROMANESE. Proprietà termiche notevoli di alcuni joduri doppi 256.

BELLUCCI G., Sulle proprietà decoloranti dell'acido solfidrico, 545.

BERTONI G. E G. KOERNER. Vedi *Koerner e Bertoni*.

BETTELLI C., Studio chimico, esperienze fisiologiche, ed applicazioni chimiche sulla lupinina, 240.

BIZIO G., Sopra il glicogeno negli animali invertebrati, 232.

— La diffusione e lo stato fisiologico del rame nell'organismo animale, ecc. 256.

BIZZOZZERO G. E C. SANGUIGNO. Sulle variazioni di composizione del siero del sangue dopo il salasso, 540.

### 

CAMPANI G. Sul principio venefico dei semi di lupino comune, 237.

CANNIZZARO S. E G. CARNELUTTI. Sul fe-

- nol derivato dall'acido santonico, 253.
- CANZONERI F. ED E. PATERNO. Vedi *Paternò e Canzoneri*.
- CAPPA. Sopra il metodo volumetrico di determinazione del cloro del Vohlard, 542.
- CAPRANICA S., Sopra alcune nuove reazioni della guanina, 252.
- Le reazioni dei pigmenti biliari, 430.
- CARNELUTTI G., Nota sull'etilnaftalina, 253.
- E S. CANNIZZARO. Vedi *Cannizzaro e Carnelutti*.
- CASALI A., Gli ac. biliari nelle ricerche tossicologiche e la natura chimica delle ptomaine e alcaloidi cadaverici del Selmi, 314.
- CIAMICIAN G. L., Sopra alcuni composti della serie del pirolo, 226, 546.
- E M. DENNSTEDT. Sull'azione del cloroformio sul composto potassico del pirolo, 224, 300, 339.
- E L. DANESI. Sopra alcuni derivati della pirocolla, 330, 547.
- — Sopra composti della serie furfurica, 293, 547, 547 (bis).
- — Sopra alcuni derivati dell'acido piromucico, 332. \*
- — Sopra un nuovo (terzo) omologo del pirolo contenuto nell'olio di Dippel, 336.
- — Sulla trasformazione del pirolo in piridina, 546.
- ED U. WEIDEL. Vedi *Weidel e Ciamician*.
- COMES O., Sulla traspirazione delle piante, 257.
- COPPOLA M., Sullo Stereocaulon Vesuvianum, 257.
- COSSA A., Sull'eufotide dell'isola d'Elba, 252, 537.
- Sulla composizione chimica dei campioni di serpentino della Toscana, 252, 534.
- Sulla diffusione dei metalli della cerite, 253.
- Sul tungstato di didimio, 253.
- COSSA A., Sopra un granato verde di Val Malenco, 253.
- Sui cristalli microscopici di rutilo contenuti in una eclogite di Val Toumanchi, 255.
- Sopra alcune rocce serpentinosi del Gottardo, 540.
- Sulla massa serpentinosi di Monferrato, 543.
- Sulla stilbite del ghiacciaio del Miage, 545.
- Sulla Ollenite roccia anfibolica del monte Ollen, 545.
- E MATTINOLO. Sopra alcune rocce del periodo silurico nel territorio d'Iglesias, 541.
- E M. ZECCHINI. Sul tungstato neutro di cerio, 252, 537.
- CRESPI. P., Sopra alcuni derivati degli acidi mono e bibromoanisico, 419.

# 

- DAL SIE G., Sulla polvere insetticida data dai fiori del Chrysanthemum cinerariaefolium, Trev. 256.
- DANESI L. E G. L. CIAMICIAN. Vedi *Ciamician e Danesi*.
- ED F. MAURO. Vedi *Mauro e Danesi*.
- DE LUCCHI G., Sulla dilatazione termica del sodio allo stato solido, 256.
- DEL ZANNA G. ED I. GUARESCHI. Sopra alcuni eteri benzilici, 255.
- DE LUCA S., Olio trovato negli scavi di Pompei, 267.
- Sul tannino del castagno nostrano, 257.
- Ricerche sulle uova di gallina tenute nell'acqua con polvere di carbone, e nel carbone polverizzato, 258.
- Sull'argento contenuto negli oggetti di piombo di Pompei, nelle galene naturali e nel piombo del commercio, 487.
- Ricerche sul tannino contenuto negli organi del corbezzolo, 487.
- DENNSTEDT M. E G. L. CIAMICIAN. Vedi *Ciamician e Dennstedt*.

## F

FILETTI M., Contribuzioni all' analisi dei gas, 1.

— Sulle due modificazioni dell'acido amidocuminico e sull'acido acetilamidocuminico, 12.

— Distillazione della cinconina sullo zinco, 21.

— Peso molecolare del cloruro mercurioso, 341.

FOLGHERAITER G., Sulla dilatazione termica delle soluzioni alcoliche di acido salicilico, anisico, gallico, 237.

FUNARO A., Analisi di un minerale nichelifero delle Alpi Apuane, 187.

— Sulla decomposizione pirogenica del succinato di calcio, 274.

GIACOSA P., Sopra un nuovo metodo di dosamento dell'acido fenico, 541.

GIGLIOLI I., Sullo svolgimento d' idrogeno arsenicale dalle muffe cresciute in presenza di sostanze arsenicali, 249.

GIUNTI M., Del guano dei pipistrelli, 248.

— Alcuni metodi di analisi quantitativa del latte, 280, 321.

GRATTAROLA G., Beccarite varietà di Zirconio di Ceylan, 262.

— Studio cristallografico ed ottico dell'acido litofellico, del litofellato baritico e del litobilato baritico, 263.

— E F. SANSONI. Studio chimico sulla heulondite e sulla stibite di S. Piero (Elba), 262.

GUARESCHI I., Ricerche sui derivati della naftalina, 541.

— E G. DEL ZANNA. Vedi *Del Zanna e Guareschi*.

GUCCI P. E G. A. BARBAGLIA. Vedi *Barbaglia e Gucci*.

## K

KOENIG FR., Mezzo per istudiare la diffusione del solfuro di carbonio sul terreno, 57.

— Metodo molto sensibile per riconoscere la fucsina nei vini, 82.

KOENIG FR. Sulla fermentazione dell'acido tartrico, 180.

KOERNER G., Intorno ad alcuni prodotti di trasformazione della chinolina, 548, 551.

— E G. BERTONI. Sintesi di due nuovi acidi isomeri al vanillico, 239.

— ED A. MENOZZI. Trasformazione dell'acido aspartico in fumarico, 258.

— — Eliminazione dell'azoto dalla tirosina, 549.

## L

LA VALLE G., Studio cristallografico di alcuni corpi della serie aromatica preparati dal Prof. Koerner, 254.

— Studio cristallografico di due cloroplatinati di Ciamician, 547.

LEONE T., Azione della cloridrina solforica sul nitrocimene, 512.

LONGI A., Intorno alla decomposizione dell'acido ossalico per azione dell'acqua regia, 506.

— Intorno ai cristalli che si depongono sugli zinchi nelle pile Leclanché, 514.

LUGLI F., Sintesi dell'acido naftilacrilico, 393.

## M

MACAGNO I., Lo spettroscopio applicato alla ricerca dei colori di anilina introdotti nei vini rossi per sofisticazione, 114.

— Idem di talune materie coloranti, 217.

— Sulla ricerca dell'olio di cotone nell'olio di oliva, 223.

— Sulla determinazione del tannino del sommacco, 297.

— Su talune alterazioni del succo di limone e sulle determinazioni del del titolo commerciale di questo prodotto, 443.

MAGATTI G., Tentativo di sintesi dell'acido pirogallico, 353.

MAGATTI G., Azione del bromo sulla naftalina, 357.

MAISSEN P. E R. SCHIFF. Vedi *Schiff e Maisсен*.

MARCHETTI C., Azione del cloruro d'aluminio sulla naftalina insieme a cloruro etilico, 265.

— L'etilnaftalina ed alcuni suoi derivati, 439.

MATTINOLO ED A. COSSA. Vedi *Cossa e Mattinolo*.

MAURO F., Sul trimolibdato sodico ammonico, 214, 546.

— Ricerche chimiche sulle lave di di Montecampatri, del Tuscolo di Villa Lancellutti e di Montepila, 253.

— ED L. DANESI. NUOVO metodo per la valutazione volumetrica del molibdeno, 286, 547.

— E R. PANEBIANCO. Biossido di molibdeno, 501, 539.

MAZZARA G., Azione del cloruro di benzile e dello zinco sul timol naturale, 346.

— Derivati del timol benzilato, 433.

— Acidi benzilossifenil e parametilossifenilacetico, 436.

MENOZZI A. E G. KOERNER. Vedi *Koerner Menozzi*.

MINGIOLI E., Una cera ed una sostanza butirrosa dell'epicarpio della drupa dell'ulivo, 496.

## N

NACCARI A. ED S. PAGLIANI. Sull'assorbimento dei gas nei liquidi, ed in particolare sulla legge d'Henry, 255.

— — Sulla tensione massima dei vapori di alcuni liquidi e sulla dilatazione termica di questi, 541.

NASINI R., Studii sul potere rotatorio, 539, 546.

## O

OGLIALORO A. ED E. PATERNO. Vedi *Paternò e Ogliodoro*.

## P

PAGLIANI S. ED A. NACCARI. Vedi *Naccari e Pagliani*.

PANEBIANCO R., Sulla forma cristallina del nitrosotimol, dell'acido lapacico e dell'acido cuminico, 352.

— E F. MAURO. Vedi *Mauro e Panebianco*.

PAPASOGLI G., Azione dell'acido carbonico sul ioduro potassico e sulle carte ozonoscopiche, 277.

— ED A. BARTOLI. Vedi *Bartoli e Papasogli*.

PATERNÒ E. Sopra taluni composti organici fluorurati, 90, 545.

— Analisi chimica del solfato sodico naturale di Sicilia, 251.

— Notizia sui costituenti chimici dello Stereocaulon Vesuvianum, 252.

— E F. CANZONERI. Ricerche dirette alla sintesi del timol, 124, 538, 547.

— — Ricerche sui prodotti d'ossidazione dei derivati alcolici del timol naturale e del sintetico, 252.

— — Ricerche sopra alcuni derivati del timol naturale e del sintetico, 253.

— E A. OGLIALORO. Ricerche e considerazioni sulla natura chimica della picrotossina, 36, 538, 545.

— E S. SCICHLONE. Sulla sintesi delle aldeidi aromatiche per mezzo del cloruro di cromile, 53, 545.

— E P. SPICA. Breve notizia sull'acido cimencarbonico, 251.

— — Sul cimene dell'alcool cuminico, 252.

PESCI L., Ricerche sull'atropina, 538.

— Azione dell'idrogeno nascente sull'apotropina, 547.

PICCINI A., Analisi di un'augite del Lazio, 253.

— Separazione e determinazione dell'acido nitrico e nitroso, 267, 547.

PIZZI A., Ricerca del campeggio nei vini, 120.

PORRO B., Sulla distillazione continua di un miscuglio di diversi liquidi, 282.

REBUFFAT O., Sui cinnamati di bario e di calcio, 165.

RICCIARDI L., Ricerche chimiche sulle lave dei dintorni di Catania, 138.

— Sulla selce piromaca, 349.

— Ricerche chimiche sui depositi di tufi vulcanici nella provincia di Salerno, 480.

— E S. SPECIALE. Ricerche chimiche sui basalti di Sicilia, 169, 359.

ROMANESE R. E M. BELLATI. Vedi *Bellati e Romanesi*.

ROSENBUSCH. Sulla presenza dello zirconio nelle rocce, 543.

ROSSI F., Estrazione dell'alcool dalle carrubbe, 242

— Sulla determinazione dell'acido fosforico nel guano di pesci, 243.

## S

SANGUIRIGO C. E G. BIZZOZZERO. Vedi *Bizzozzero e Sanguirigo*.

SANSONI F. E G. GRATTAOLA. Vedi *Grattarola e Sansoni*.

SCACCHI A., Sulle incrostazioni gialle della lava vesuviana del 1631, 252, 487.

— Nuovi sublimati del cratere vesuviano, 488.

SCHIAPARELLI C., Degli eteri fenilici e di alcuni loro derivati, 65.

SCHIFF R., Azione del cloro e del bromo sulla nitrocanfora, 21.

— Cenno sulle proprietà del bromo nella bromocanfora, 178.

— Nota sulla bromocanfora, 252, 253.

— Sui volumi molecolari e la loro determinazione, 517.

— Cenno sul fenol ottenuto per l'azione del cloruro di zinco sulla bromocanfora, 532.

— E P. MAISSEN. Sui derivati azotati della canfora, 171.

SCHIFF U., Ricerche intorno ad alcuni glucosidi, 99.

SCHIFF U., Acidi amidati a radicali alcolici bivalenti, 451.

— Intorno ad aldeidosofiti di amine e di acidi amidati, 459.

SCICCHILONE S. ED E. PATERNO. Vedi *Paternò e Scicchilone*.

SELMI F., Dell'influenza di alcuni sali nello accelerare o ritardare la reazione tra lo zinco e l'acido solforico, 253.

— Alcaloidi venefici e sostanza amiloide dell'albumina in putrefazione, 254.

— Ricerca del fosforo nelle urine in caso d'avvelenamento e prodotti che vi si riscontrano, 260.

— Esame dell'urina d'un itterico grave in correlazione con urina fosforata, 260.

— Fallacia del reattivo di Van-Deen per determinare le macchie di sangue, 260.

— Due arsine in uno stomaco di majale salato con anidride arseniosa, 261.

— Nuovo esame di urine fosforate, fosfine venefiche che se ne estraggono, 261.

— Ricerche sul cervello di un avvelenato con fosforo, 261.

— Considerazioni e riepilogo di alcune memorie precedenti, 261.

— Sulle basi patologiche, 546.

— Nuove modificazioni al processo per l'estrazione dell'arsenico, 547.

— Nuove ricerche sulle basi patologiche e d'un fermento saccarificante nelle urine d'una scorbutica, 547.

— Sull'azione purificante dei sali neutri, 547.

— E C. STROPPIA. Ricerche sul fegato d'un avvelenato con fosforo, 261.

SESTINI F., Sopra alcuni sali ammoniacali neutri, 262.

SILVESTRI O., Sopra un polviscolo meteorico, contenente abbondante quantità di ferro metallico piovuto a Catania la notte del 29 al 30 marzo, 253.

SOLDANI A., Alcune ricerche sulla distillazione degli alcali cadaverici, 548.

SPECIALE S. ED L. RICCIARDI. Vedi *Ricciardi e Speciale*.

SPICA P., Sui solfacidi del cimene, 198, 256.

— Sui cumofenoli, 256.

— Sopra un preteso reagente atto a far distinguere le ptomaine dagli alcaloidi vegetali, 486.

— ED E. PATERNÒ. Vedi *Paternò e Spica*.

STROPPA C. E F. SELMI. Vedi *Selmi e Stroppa*.

### T

TOMMASI D., Osservazioni sulla nota dei dottori Bartoli e Papasogli, 242.

### V

VALENTE L., Replica alla risposta del prof. Zinno intorno alla sintesi del glucosio, 52.

VALENTE L. Intorno alla determinazione di densità di vapore, 193.

— Scomposizione dell'acido iodidrico per l'azione del cloro, 193.

— Sull'idrocarburo estratto dalla canape, 196.

— Studi sull'essenza di canape, 546.

VITALI D., Nuovo metodo di ricerca del cloroformio nei casi di veneficio, 489.

### W

WEIDEL U. E G. L. CIAMICIAN. Sopra alcuni prodotti della distillazione secca della gelatina, 28.

### Z

ZECCHINI E COSSA. Vedi *Cossa e Zecchini*.

ZILLOTTO P., Considerazioni sul veneficio cagionato da sostanze vegetali, 256.

## INDICE DELLE MATERIE

### A

**Acetone.** Decomposizione dei composti coi bisolfiti per il calore, 263; acetonebisolfito d'anilina, 454.

**Acetoni.** Diisopropilchetone, 84, 92; fenilisobutilchetone, 277.

**Acidi.** Sintesi di taluni organici nell'elettrolisi dell'acqua, 236, 242, 468; acidi biliari nelle ricerche tossicologiche, 314; ac. ammidati a radicali alcolici bivalenti, 459; aldeidosolfiti di ammidoacidi, 459.

**Acido acetico.** Azione dell'acido cloridrico sul fluoruro d'argento, 91; azione del cloroderiv. sul fenol e sul cresol benzilati, 436; enantolbisolfito ammidoacetico, 460; benzolbisolfito ammidoacetico, 461; glucosalicilobisolfito ammidoacetico, 461; glucosalicilobisolfito amidoacetico, 461; isotobisolfito ammidoacetico, 461; volume mol. dell'etere, 525; tensione massima dei vapori dell'etere, 541.

— ammidoacetico. V. *Acido acetico e glicocolle*.

— ammidobenzoico. Azione dell'aldeide salicilico sul m-acido, 451; azione dell'acetaldeide, 453; az. dell'aldeide isobutirrica, 455; az. del-

l'ald. isovalerica, 455; az. dell'enantol, 455; az. della benzaldeide, 456; azione dell'isatina, 457; az. del cloral, 458; benzolbisolfito ammidobenzoico, 460; enantolbisolfito ammidobenzoico, 460.  
— ammidocaproico. Enantolbisolfito, 461; glucosalicilobisolfito, 461.  
— ammidocuminico. Sulle due modificazioni, 43; acetilderivato, 48; az. dell'aldeidi, 49, 458.

— amidosalicilico. Az. dell'aldeide salicilica, 453.

— anisico. Dilataz. termica della sol. alcolica, 257; bromoanisato d'etile ed etilato sodico, 403; nuovo acido bromoanisico, 410; azione dell'ac. bromoanisico, 418; bromoderivati, 419, 425.

— aspartico. Trasformazione in ac. fumarico, 238.

— atropico. Dall'apoptropina, 539.

— benzilammidobenzoico. 456.

— benzilossifenilacetico, 437.

— bromoanisico. V. *ac. anisico*.

— carbonico. Azione sull'HI e su carte ozonoscopiche, 277.

— carbopirolico. Dalla pirocolla, 34; dall'omopirolo, 227.

## Acido cimencarbonico, 351.

- cinnamico. Sali, 465.
- citrico. Determinaz. nel succo di limone, 443.
- cloridrico. Determ. volumetrica, 542.
- cuminico. V. *ac. ammido cuminico*.

## Forma cristallina, 252.

- enantammidobenzoico, 456.
- etilidenamidobenzoico, 454.
- fluobenzoico. Studii, 90.
- formico. Tensione massima del vap. dell'etere, 541.
- fosforico. Dosamento nel guano, 243.
- ftalico. Anidride di un bromoderivato, 542.
- fumarico. Dall'acido aspartico, 258.
- gallico. Dilataz. termica della sol. alcolica.
- idromellico. Sintesi, 237, 469.
- isatamidobenzoico, 437.
- isotropico. Dall'apoptropina, 538.
- isoamilidenammidobenzoico, 455.
- isobutilenammidobenzoico, 435.
- isobutirrico. Decomposizione ignea del sale calcico, 94; distillazione d'isobutirrato e formiato di calcio, 263.
- jodidrico. Az. del cloro, 495.
- lapacico, 252.
- litobilico. Cristallografia del sale baritico, 263.
- litofellico. Studii cristallografici, 263.
- mellitico. Sintesi, 237, 468.
- p-metilbenzilossifenilacetico, 438.
- $\alpha$ -metilidrochinonformico, 259.
- metilparacumarico. Dalla tirosina, 350.

Acido  $\alpha$ -metilresorcinformico, Sintesi, 259.

- molibidico. V. *molibdeno*.
- naftil-acrilico, Sintesi, 393.
- nitrico. Separazione dal nitroso e determinaz., 267, 547.
- nitroso. Separazione dal nitrico e determinazione, 267, 547.
- omocarbopirolico. Isomeri, 230.
- ossalico. Elettrolisi, 474; Decomposiz. per l'az. di acqua regia, 506.
- o-ossibenzilenammidobenzoico, 452.
- o-ossibenzilenammidoossibenzico, 453.
- pirogallico. Tentativo di sintesi, 353.
- piromucico. Derivati, 293, 332.
- propionico. Tensione massima dei vapori dell'etere, 541.
- salicilico. V. *ac. ammidosalicilico*. Dilataz. termica della soluzione alcolica, 257.
- santonico. Fenol che ne deriva, 253.
- solforoso. Decomposiz. dei bisolfiti col calore, 263; costituzione dei sali, 465.
- succinico. Per fermentazione del tartrico, 180; scomposizione pirogenica del sale calcico, 274.
- tannico. Nel *Persea lingue*, 245; nel castagno nostrano, 237; determinazione nel sommacco, 297; negli organi del corbezzolo, 487.
- tartrico. Sulle sue fermentazioni, 180.
- vanillico. Sintesi d'isomeri, 259.

Acqua. Sua elettrolisi con elettrodi di carbone, 236, 468; vol. molecolare, 525.

Albumina. Putrefazione, 254.

Alcaloidi. Nel lupino comune, 237, 249; dell'albumina in putrefazione, 254; arsine nello stomaco di un



- iale salato con  $As_2O_3$ , 261; su quelli cadaverici, 261; fosfine da urine fosforate, 261; ptomaine ed acidobiliari, 314; sui reattivi per distinguere gli alcaloidi vegetali dalle ptomaine, 486; basi patologiche, 546, 547; distillazione delle ptomaine, 548; nuove basi dalla chinolina, 548, 551; alcal. derivato dalla tirosina, 550.
- Alcole amilico.** Vol. molecolare, 526.  
 — butilico. Tensione massima del vapore di a. isobutilico, 541.  
 — etilico. Estrazione dalle carubbe, 242; elettrolisi, 475.  
 — propilico. Tensione massima del vapore, 541.
- Aldeide acetica.** Az. sull'ac. ammidobenzoico, 453.  
 — benzoica. Az. dell'ac. ammidobenzoico, 456; az. dell'acido ammidobenzoico sul benzaldeidosolfito, 460; ac. ammidoacetico ed aldeidosolfito, 461; benzobisolfito di naftilamina, 464.  
 — cuminica, 53.  
 — enantica. Az. sull'acido ammidobenzoico, 456; az. dell'aldeidosolfito cogli acidi ammidobenzoico ed ammidoacetico, 460; ac. ammidoacetico ed enantiosolfito, 461; enantioanidrobisolfito d'anilina, 462.  
 — isobutirrica. Dall'isobutirrato di calcio, 86, 263; sull'ac. ammidobenzoico, 455.  
 — isocuminica, 53.  
 — salicilica. Az. sull'ac. m-ammidobenzoico, 451; az. sull'ac. ammidobenzoico, 451; azione sull'acido ammidosalicilico (1,2,5), 453.  
 — valerica. Azione dello zolfo, 95; az. dell'isovalerica sull'ac. ammidobenzoico, 455.
- Aldeidi.** Sintesi delle aromatiche per mezzo del cloruro di cromile, 53, 543; az. dello zolfo, 95; azione sugli acidi ammidati, 451; aldeidosolfiti di ammine e di acidi ammidati, 459.
- Allisolfocarbimide.** Vol. molecolare, 527.
- Amile.** Succinato d'isoamile, 256; vol. molecolare del bromuro, 526.
- Amiloide sostanza.** Dell'albmina in putrefazione, 254.
- Ammidi.** Piromucica, 294; bromoanizica, 424.
- Amidoidrochinone.** V. *idrochinone*.
- Ammine.** Aldeidosolfiti, 459.
- Ammonio.** Sali ammoniaci neutri, 262; cloruro nelle pile Leclanché, 546.
- Analcine,** 365.
- Analisi.** V. *Chimica Analisi*.
- Anfibulo.** 534.
- Anidride bromoftalica,** 542.
- Anilina.** Suoi colori nella falsificazione dei vini, 82, 114; enantanidrobisolfito, 462; acetonebisolfito, 464; clorobisolfito, 464; bimetilanilina dalla chinolina, 551.
- Apoatropina.** Studii, 538, 547.
- Arbutina.** Sulla costituzione, 99; sdoppiamento, 111.
- Argento.** Fluoruro ed ac. monocloracetico, 91; ricerche termiche su alcuni suoi ioduri doppi, 256; argento contenuto negli oggetti di piombo di Pompei e nel piombo di commercio.
- Aromatici composti.** Studii cristallografici, 254; azione dell'etilato sodico su taluni composti bromurati, 396.
- Arragonite,** 376.
- Arsenico.** Ricerche, 547.
- Arsine.** Nello stomaco di un male salato con  $As_2O_3$ , 261.
- Asparagina.** Az. delle aldeidi, 458.
- Aspidospermina.** Confronti colla paitina, 246.
- Atropina.** Az. del ferricianuro, 586, Studii, 538, 547.
- Augite.** 253.
- 
- Basi.** V. *alcaloidi*.
- Basalti.** Studii su quelli di Sicilia, 169, 359; della prov. di Salerno, 480.
- Bastite,** 534, 535, 536.

**Beccarite.** Varietà di zircone, 262.  
**Benzolbisolfito.** Ammidobenzoico, 460; ammidoacetico, 461; di naftilamina, 464.  
**Benzile.** Eteri benzilici, 255; azione di zinco e cloruro di benzile sul timol naturale, 346, 433; vol. mol. del cloruro, 528.  
**Benzina.** Sulla preparazione della bromobenzina, 70; studio cristallografico di alcuni derivati, 254; dibromobenzina ed etilato sodico, 398; vol. molecolare, 528.  
**Biliari acidi.** Nelle ricerche tossicologiche, 314.  
**Biliari pigmenti.** Reazioni, 430.  
**Bilirubina.** Studii, 430.  
**Biliverdina.** Dalla bilirubina, 431.  
**Bossina.** 262.  
**Brucina.** Reaz. col ferricianuro potassico, 486.  
**Butilamina.** Dalla gelatina, 35.  
**Buxus sempervireus.** Studii, 262.

## C

**Campeggio.** Ricerca nei vini, 120.  
**Canapa.** Sull' idrocarburo che se ne estrae, 196, 546.  
**Canfora.** Azione di Cl e Br sulla nitrocanfora, 21; derivati azotati, 171; bromocanfore, 178, 252, 253; fenol dalla bromocanfora, 532.  
**Carbonio.** Mezzo per studiare la diffusione del solfuro nel terreno, 57; vol. molecolare del solfuro, 527.  
**Carbopirrolamide.** Dalla pirocolla, 32.  
**Carrubbe.** Estrazione dell'alcaloide da esse, 242.  
**Castagno.** Tannino nel c. nostrano, 257.  
**Cera.** Dalle ulive, 496.  
**Cerio.** Tungstato, 252, 537; metalli della cerite, 253.  
**Chimica analisi.** Dei gas, 1.  
**Chimici apparecchi.** Per determinare i pesi specifici ed i volumi molecolari, 517.

**Chimico-legali ricerche.** V. *Alcaloidi e ptomaine.* Sul veneficio cagionato da sost. vegetali, 256; del fosforo nelle urine, 260; ricerche sulle macchie di sangue, 260; fosfine venefiche dalle urine fosforate, 261; ricerche del fosforo nel cervello e nel fegato, 261; gli acidi biliari nelle ricerche chim.-legali e la natura delle ptomaine, 314; del cloroformio, 489; proc. d'estrazione dell'arsenico, 547.  
**Chinina.** Reaz. col ferricianuro potassico, 486.  
**Chinolina.** Prodotti di trasformazione, 548, 551.  
**Crysanthemum cinerariaefolium.** 256.  
**Cianina.** 551.  
**Ciclopite.** 363.  
**Cimene.** Azione del cloruro di cromile, 53; solfoacidi del bromocimene, 125; solfoacidi del cimene e derivati, 198, 256; dall'alcole cumino, 252; cloridrina solforica e nitrocimene, 512; vol. molecolare, 529.  
**Cimidina.** Trasformazione in ossicimene, 136.  
**Cinconidina.** Reaz. col ferricianuro potassico, 486.  
**Cinconina.** Distillazione con zinco, 20.  
**Cloral.** Az. dell'acido ammidobenzoico, 458, cloralbisolfito d'anilina, 464.  
**Clorite.** 544.  
**Cloro.** Azione sull'ac. iodidrico, 193. determ. volumetrica, 542.  
**Cloroformio.** Ricerca tossicologica, 489; vol. molecolare, 519, 525.  
**Cloropiridina.** 224.  
**Coloranti materie.** Nel vino, 82, 114, 120, 217.  
**Conicina.** Reaz. col ferricianuro potassico, 486.  
**Corbezzolo.** Tannino negli organi del C., 487.  
**Corpi Assorbimento dei gas nei liquidi.** 255; distillaz. continua d'un miscuglio di liquidi, 282; tensione massima dei vapori di alcuni liquidi e dilatazione termica di questi, 511.

**Cresolo.** Dal succinato di calcio, 277.  
**Cresolo benzilato.** Az. dell'acido monocloracetico, 438.  
**Crisolito,** 534, 535, 536.  
**Cromo.** Sintesi di aldeide aromatiche per mezzo del  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , 53, 543.  
**Cumofenol,** 256.

## D

**Densità.** Sulla determinazione della densità di vapore, 193; apparecchio per determinarla, 531.  
**Diabase,** 544.  
**Diallagio,** 537.  
**Diazocomposti.** V. i *Composti*.  
**Didimio.** Tungstato, 253.  
**Diisopropilchetone.** Preparazione, 84; cloroderivati, 92.  
**Dilatazione.** D. termica dei liquidi, 541.  
**Dimetilanilina.** V. *Anilina*.  
**Dimetilnaftol.** Dall'ac. santónico, 253.  
**Dimetilpirrol.** Dalla gelatina, 35.  
**Distillazione.** Sulla distill. continua di un miscuglio di liquidi, 282.

## E

**Elicina.** Sdoppiamento, 111; modificazione amorfa, 112; sui composti di essa cogli ammidoacidi aromatici, 451; composti coi bisolfiti di ammidoacidi e di ammine, 459; composti col bisolfito sodico, 461.  
**Ematoidina,** 430.  
**Enantol.** V. *Aldeide enantica*.  
**Enantolbisolfito.** Ammidobenzoico, 460; ammidoacetico, 460; ammidocaproico, 461; d'anilina, 462.  
**Eptilideno.** Dal succinato di calcio, 276.  
**Esaidrocloropiridina,** 226.  
**Esculetina.** Derivati acetilici, 106.  
**Esculina.** Derivati acetilici, 106; sdoppiamento, 109.  
**Etere acetico.** Vol. molecolare, 525. tensione dei vapori, 541.  
 — acetilacetico. Azione dei bisolfiti, 465.

**Etere bromoanisico,** 423; Azione di etilato sodico, 403; bromoderivato, 429.  
 — formico. Tensione dei vapori, 541.  
 — propionico. Tensione dei vapori, 541.  
**Eteri.** E. fenilici e derivati, 65; e. del timolbenzilato, 433.  
**Etilato sodico.** Azione su alcuni composti aromatici, 396.  
**Etilnaftalina,** 253, 265; derivati, 439.  
**Etilnaftol,** 442.  
**Eufotide dell'isola di Elba,** 252, 537; di Monferrato, 544.

## F

**Fenetol.** Dalla bibromobenzina, 401.  
**Fenile.** Eteri, 65, 70; fenilsolfito di fenile, 68; fenilsolfito di paranitrofenile, 70; benzoato di paranitrofenile, 73; benzoato di ortonitrofenile, 74.  
**Fenilisobutilchetone.** Dal succinato di calcio, 277.  
**Fenol.** Az. del cloruro fenilsolforoso, 66; nitroderivati, e cloruro fenilsolforoso, 70; elettrolisi, 476; dosamento, 541.  
**Fenol benzilato.** Azione dell'acido monocloracetico, 437.  
**Fenoli.** Dalla bromocanfora, 532.  
**Fermentazione.** Del succo di limone, 443.  
**Fermenti.** F. saccarificante in un'urina, 547.  
**Ferricianuri.** Il ferricianuro potassico comeragente degli alcaloidi, 486.  
**Ferro.** Sull'elettrolisi del cloruro ferrico fuso, 242; in un polviscolo meteorico, 253.  
**Florizina.** Sdoppiamento, 110.  
**Fluore.** Composti organici di esso, 90, 545.  
**Foglie.** V. *Piante*.  
**Fosforo.** Ricerche chim. legali, 260, 261.

**Frigidite.** Minerale di rame, 188.  
**Fucsina.** Riconoscimento nei vini, 82, 114.  
**Furfurica Serie.** Studii, 293, 547.  
**Furfurilamina,** 293, 332.

## G

**Gas.** Contribuzioni all'analisi dei gas, 4; sull'assorbimento dei gas nei liquidi, 255.  
**Gelatina.** Prodotti della distillazione secca, 28.  
**Glicerina.** Elettrolisi, 475.  
**Glicocolle.** Az. delle aldeidi, 458.  
 V. anco *ac. acetico*.  
**Glicogeno.** Negli animali invertebrati, 232.  
**Glucosalicilobisolfiti.** Ammidoacetico, 461; sodico, 461, amidocaproico, 461.  
**Glucosidi.** Studii, 99; sostanze congeneri avute nell'elettrolisi del fenol, 476.  
**Glucoso.** Sulla sintesi, 52; fermento saccarificante in un'urina, 547.  
**Granato.** Su uno verde di Val Malenco, 253.  
**Granito pinitico,** 257.  
**Grasse materie.** Dalle ulive, 496.  
**Guanina.** Nuove reazioni, 252.  
**Guano.** Dosamento dell'acido fosforico in quello dei pesci, 243; guano di pipistrelli, 248.

## H

**Heulondite.** Analisi, 262; nella stilbite del miage, 545.

## I

**Iidroapoatropina,** 547.  
**Iidrobilirubina,** 431.  
**Iidrocarburi.** Su quello estratto dalla canapa, 196.

**Iidrochinone.** Etere dimetilico del monoamidoderivato, 354.

**Iidrogeno arsenicale.** Sul suo svolgimento dalle muffe cresciute in presenza di sostanze arsenicali, 249.  
 — solforato. Proprietà decoloranti, 545.

**Imbiancamento.** Delle fibre tessili, 255.

**Immidi.** V. *Ammidi*.

**Insetticida polvere,** 256.

**Isatina.** Az. dell'acido ammidobenzoico, 457; isatobisolfito ammidobenzoico, 461.

**Isatobisolfito ammidoacetico,** 461.

**Iodio.** Tricloruro, 195.

**Ioduri.** Ricerche termiche su alcuni doppii, 256; az. di  $\text{CO}_2$  sul  $\text{KI}$ , 277.

## L

**Labradorite,** 537.

**Latte.** Analisi quantitativa, 250, 321.

**Lave.** Ricerche su quelle dei dintorni di Catania, 138, 169; su quella vesuviana, 252; 490, 487; su quelle di Montecampatri, ecc., 253.

**Leucina.** Az. delle aldeidi, 458.

**Limone.** Alterazioni del succo e determinaz. del titolo commerciale di esso, 443.

**Liquidi.** V. *Corpi*.

**Lupinina,** 237, 240.

**Lupino.** Principio venefico nel lupino comune, 237, 240.

**Luteina,** 430.

## M

**Magnetite,** 534, 535, 536, 540.

**Mellogeno.** Dall'elettrolisi dell'acqua con elettrodi di carbone, 473.

**Mercurio.** Ricerche termiche su un ioduro di  $\text{Ag}$  e  $\text{Hg}$ , 256; p. mol. del cloruro mercurioso, 341.

**Metalli.** Su quelli della cerite, 253.

**Meteorico polviscolo.** Studii, 253.  
**Metilammina.** Dalla gelatina, 35.  
**Metilnilina.** V. *Anilina*.  
**Metilisopropilchetone.** Dall'isobutirrato di calcio, 87.  
**Metilpirrolo.** V. *Omopirrolo*.  
**Minerali.** Analisi di un minerale di rame, 187; minerali sublimati del cratere vesuviano, 488.  
**Molecolari volumi.** Determinazione, 517.  
**Molibdeno.** Trimolibdato sodico-ammonico, 214, 291, 546; valutazione volumetrica, 286, 547; biossido di molibdeno, 504, 539; peso atomico, 506.  
**Morfina.** Reaz. col ferricianuro potassico, 486.  
**Muffe.** Loro vegetazione in presenza di sost. arsenicali, 249.

## N

**Naftalina.** Az. di  $Al_2Cl_6$  e  $ClC_2H_5$ , 265; azione del bromo, 357, 542; derivati, 541; monobromonitronaftalina, 542.  
**Naftilammina.** Benzolbisolfito, 464.  
**Naftol.** Dimetilderivato dell'acido santonico, 253.  
**Narceina.** Reazione col ferricianuro potassico, 486.  
**Neociano.** Nuovo minerale, 488.  
**Nichel.** Suoi minerali, 187.  
**Nicotina.** Reazione col ferricianuro potassico, 486.  
**Nitrocomposti.** V. i *Composti*.  
**Nitrosocomposti.** V. i *Composti*.

## O

**Olio.** Su uno trovato a Pompei, 287.  
**Olio di cotone.** Ricerca nell'olio d'oliva, 223.  
**Olio di Dippel,** 326.

**Olio di oliva.** Ricerca dell'olio di cotone in esso, 223.  
**Olivina,** 535, 536, 540.  
**Ollenite,** 545.  
**Omopirrol,** 34; derivati, 226, 312; trimetilpirrolo, 336.  
**Organici composti.** Fluorurati, 90, 535.  
**Ossidiana,** 367, 389.  
**Ozonoscopiche carte.** Azione di  $CO_2$ , 277.

## P

**Paitina.** Confronti con l'aspidospermina, 246.  
**Parasantonide.** Potere rotat., 546.  
**Persea lingue.** Studii, 245.  
**Peso specifico.** V. *Densità*.  
**Phillipsite,** 369.  
**Piante.** Traspirazione, 257.  
**Piccolina.** Cloroderivati, 314.  
**Picrotina,** 50.  
**Picrotosside,** 51.  
**Picrotossina.** Studi, 36, 538, 545.  
**Picrotossinina,** 50.  
**Pigmenti.** Reazioni dei p. biliari, 430.  
**Pile.** Cristalli nelle pile Leclanché, 514.  
**Piombo.** Argento negli oggetti di piombo di Pompei e nel piombo di commercio, 487.  
**Piridina.** Cloropiridina, 224, 302; ossidrocloropiridina, 226, 309; platinopiridina, 307; dal pirrol, 546.  
**Pirocolla,** 29; bromoderivati, 336, 547.  
**Piromucamide,** 294.  
**Pirrol.** Dalla gelatina, 34; azione del cloroformio sul composto potassico, 224, 300, 539; studii sulla sua serie, 226, 300, 330, 332, 336, 546.  
**Pirrotina.** Analisi, 192.  
**Platino.** Cloroplatinati, 547.  
**Potassio.** Az. di  $CO_2$  sul ioduro, 277.  
**Ptomaine.** Studii, 254, 261; p. arseniose nello stomaco di un maiale salato con  $As_2O_3$ , 261, p. fosferate

dalle urine, dal cervello e dal fegato di avvelenati con fosforo, 261; loro natura chimica, 314; reagenti per distinguere dagli alcaloidi vegetali, 486; basi patologiche, 546, 547; distillazione, 548.

**Putrefazione.** Dell'albumina, 254.

## R

**Rame.** Suo minerale, 487; nell'organismo animale, 236; ricerche termiche su un ioduro di Ag e Cu, 256; silicati di rame minerale, 488.

**Rocce,** 252, 534, 540, 541, 545; presenza di zircone, 543.

**Rotatorio potere,** 539, 546.

**Rutilo.** In una eclogite, 255.

## S

**Safranina.** Ricerca nel vino, 416.

**Sali.** Influenza di alcuni nella reazione tra zinco ed ac. solforico, 253; sull'az. saccarificante dei sali neutri, 547.

**Salicina.** Sdoppiamento, 411.

**Sangue.** Reattivo di Van. Deen nelle ricerche legali, 260; composiz. dopo del salasso, 540.

**Santogenati.** V. *i Metalli*.

**Selce piromaca,** 319.

**Serpentino.** Analisi di taluni campioni di Toscana, 252, 534; s. del Gottardo, 540; s. del Monferrato, 543.

**Sodio.** Solfato sodico naturale di Sicilia, 251; dilatazione termica allo stato solido, 256.

**Solfiti.** Decomposiz. dei bisolfiti col calore, 263; costituzione, 465.

**Solfuri.** V. *i Metalli*.

**Solfuro di carbonio.** V. *Carbonio*.

**Sommacco.** Determ. del tannino, 297.

**Stereocaulon vesuvianum.** Costituenti, 252, 257.

**Stilbite,** 262; del Miage, 547.

**Stricnina.** Az. di ferricianuro potassico, 486.

**Succinone,** 274.

**Succo di limone.** V. *Limone*.

## T

**Talco,** 540.

**Tannino.** V. *Ac. tannico*.

**Tensione.** T. dei vapori di alcuni liquidi, 551.

**Terreni.** Mezzo per studiarvi la diffusione del solfuro di carbonio, 57.

**Timol.** Tentativo di sintesi, 424, 538, 547; ossidaz. dei deriv. alcolici, 252; nitrosotimol, 252; derivati, 253; az. di cloruro di benzile e zinco, 346, 433; dalla bromocanfora, 532.

**Timol benzilato,** 346; derivati, 433.

**Tioaldeidi.** V. *Aldeidi*.

**Tirosina.** Az. delle aldeidi, 458; costituzione, 549.

**Toluene.** Vol. molecolare, 528; tensione massima del vapore di t., 541.

**Trimetilpirrolo.** V. *Omopirrolo*.

**Tropina.** Dall'apostatropina, 538.

**Tufi.** Studii su quelli di Sicilia, 169, 359; su quelli vulcanici della provincia di Salerno, 480.

**Tungsteno.** Tungstati di cerio, 252, 537.

## U

**Ulio.** Cera e sostanza butirrosa dalle sue drupe, 496.

**Uova.** Su quelle di gallina conservate con carbone, 258.

**Urina.** Ricerca del fosforo nei casi d'avvelenamento, 260, 261; urina di un itterico grave, 260; esame di urine patologiche, 546, 547; fermento saccarificante nelle urine di una scorbutica, 547; fermento saccarificante nell'urina sana, 547.

## V

**V a n a d i o.** Somiglianza col vesbio, 487.

**V e r a t r i n a.** Azione del ferricianuro potassico, 486.

**V e s b i o,** 487.

**V i n o.** Riconoscimento della fucsina in esso, 82; ricerca delle materie coloranti in esso mediante lo spettroscopio, 114, 217; ricerca del campeggio in esso, 120.

## X

**X i l e n e.** Volume molecolare, 329.

## Z

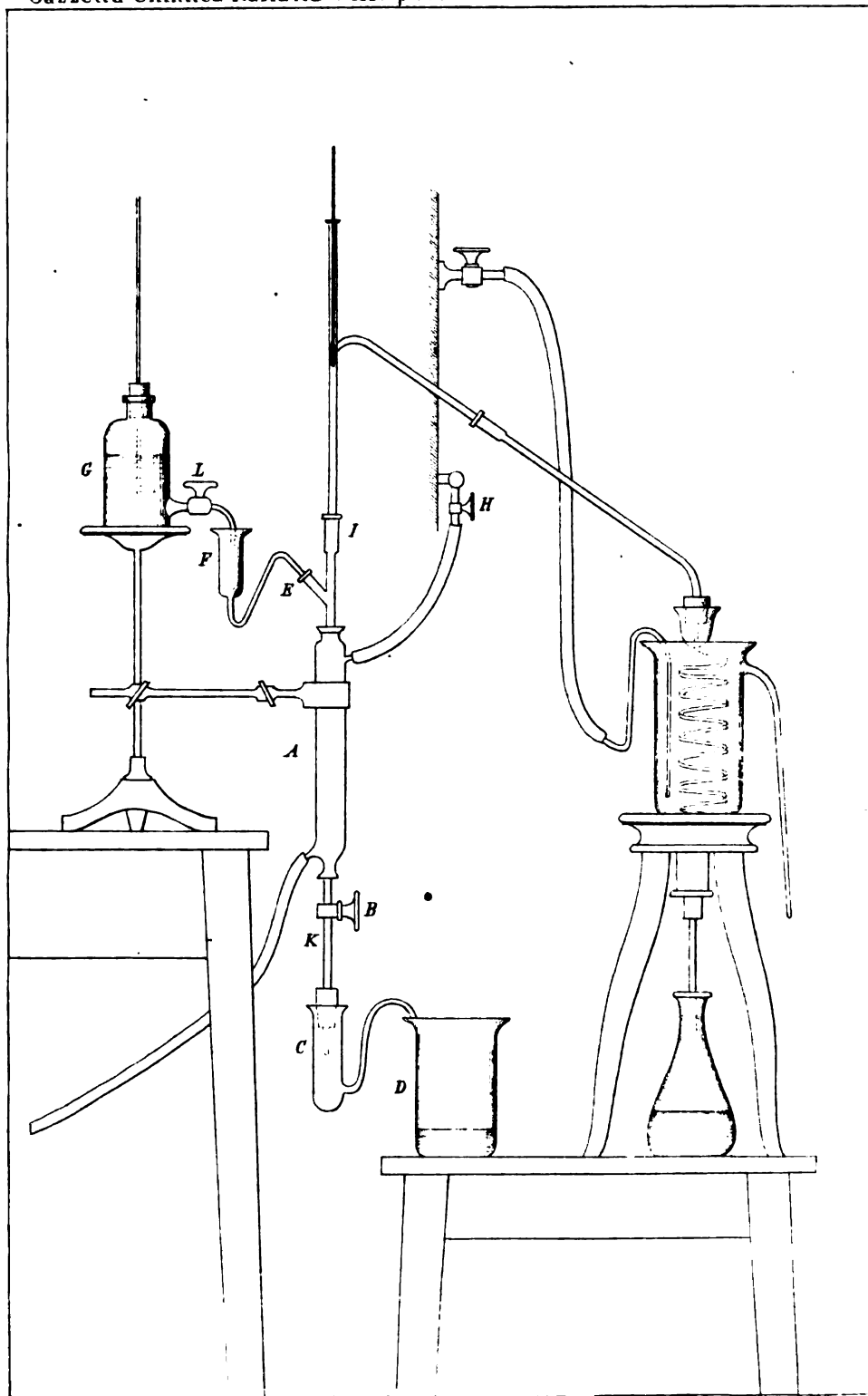
**Z i n c o.** Influenza di alcuni sali nell'az. dell'acido solforico, 253.

**Z i r c o n e,** 262; nelle rocce, 543.

---









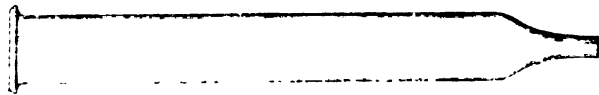


Fig. I.

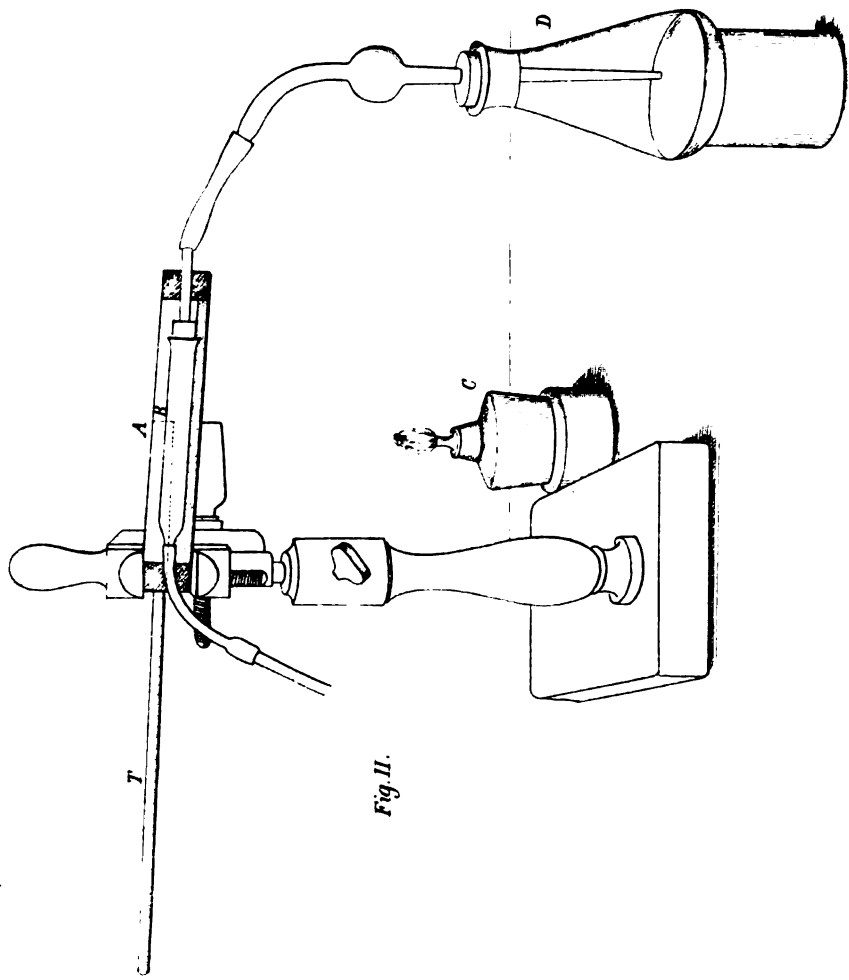
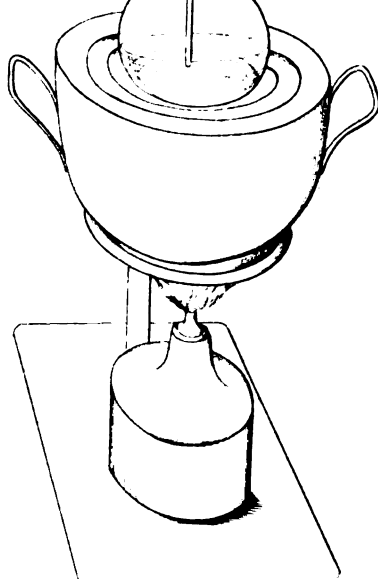
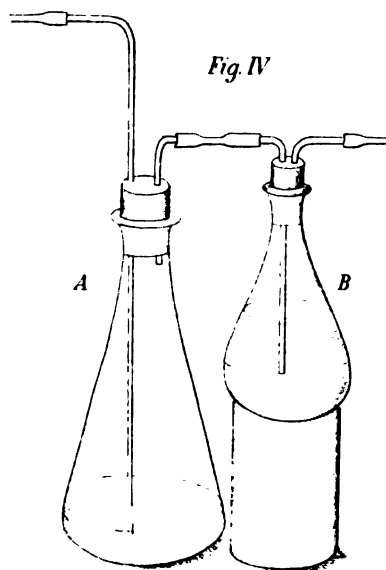
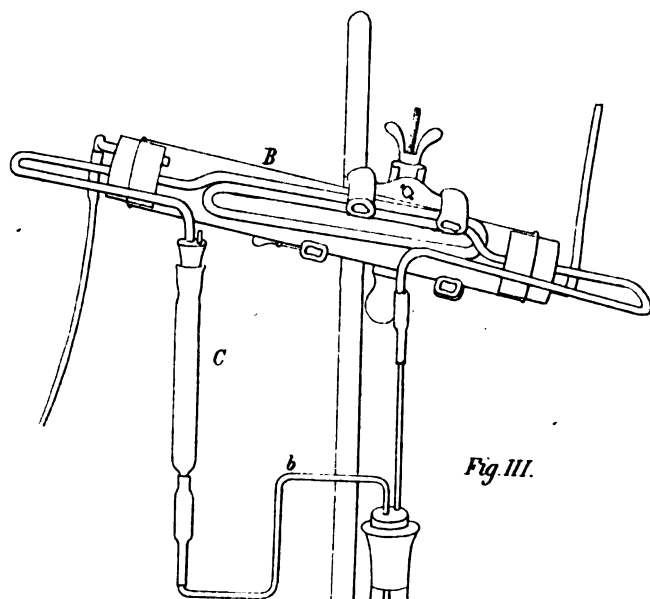


Fig. II.







V.



+



+



+

0.PAPASOLI 018.

LIOTTAIO PIRRI PIRENZE

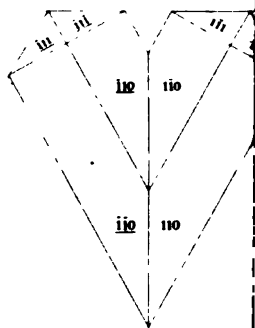




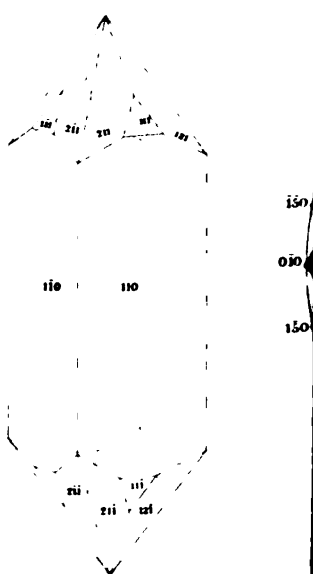
**Fig. 2**

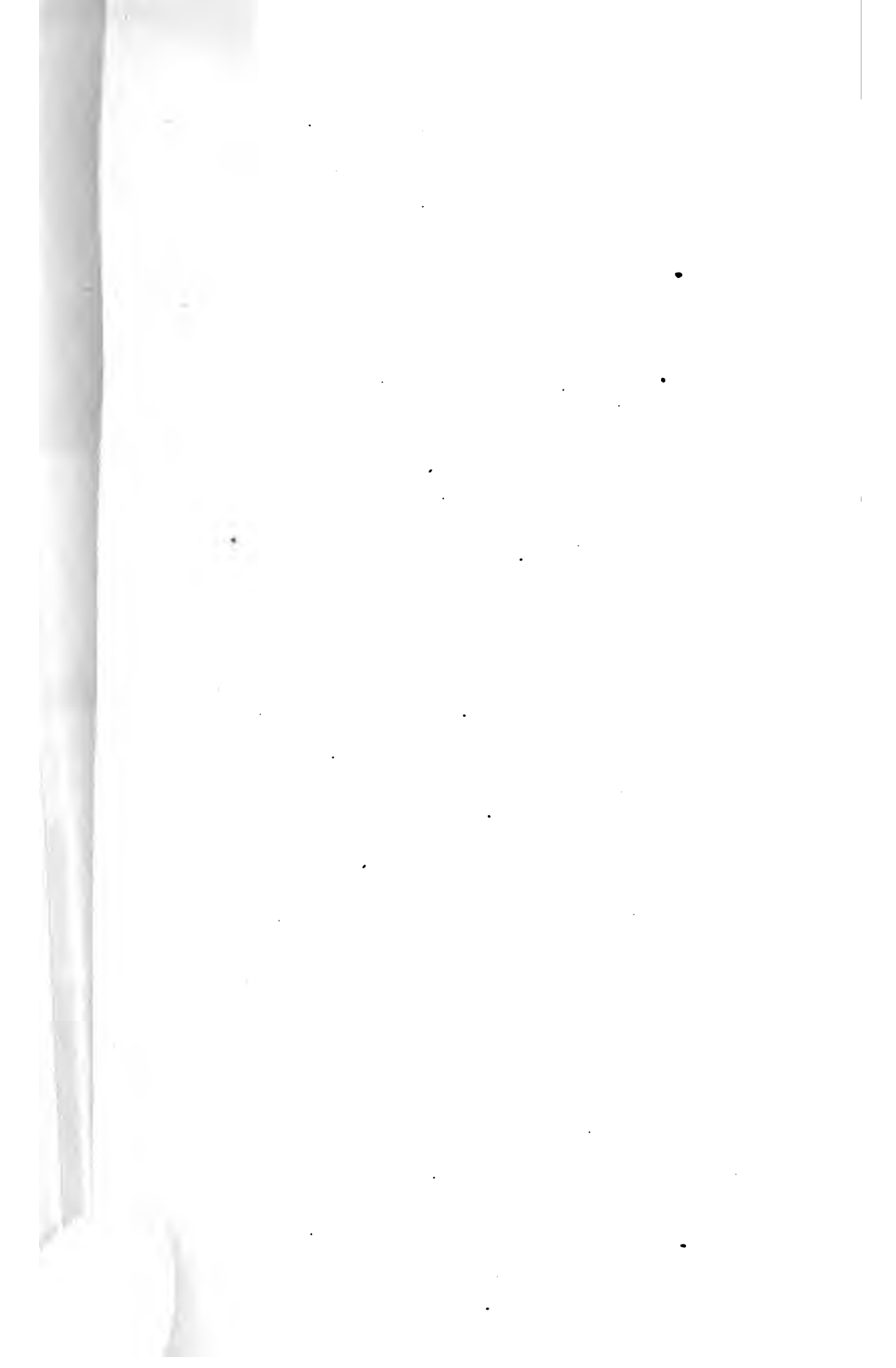


Fig. 9



**Fig. 4**









NON-CIRCULATING

